KOLLOID ZEITSCHRIFT

ZEITSCHRIFT FÜR REINE UND ANGEWANDTE KOLLOIDWISSENSCHAFT
EINSCHLIESSLICH DER MAKROMOLEKULAREN SUBSTANZEN

Zur Zeit vereinigt mit den Kolloid-Beiheften

Herausgegeben von

F. HORST MÜLLER — MARBURG/LAHN
JOACHIM STAUFF — FRANKFURT/MAIN

Patentteil: **J. REITSTÖTTER**, München

Band 156 | Februar 1958 | Heft 2

UNIVERSITY OF HAWAII
APR 17 '58

INHALT

Originalarbeiten

Aus dem Universitätskrankenhaus Hamburg-Eppendorf und dem Pharmakologischen Institut der McGill Universität, Montreal (Kanada)

Vincke, Erich und *Bruno Georg Benfey*, Über das Äquivalentgewicht des Heparins (mit 4 Tabellen) 97

Aus der Physikalischen Abteilung des Silikose-Forschungsinstitutes der Bergbau-Berufsgenossenschaft, Bochum

Zebel, Günter, Zur Theorie der Koagulation elektrisch ungeladener Aerosole (mit 5 Abbildungen und 1 Tabelle) 102

Aus dem Waschwissenschaftlichen Laboratorium der Firma Henkel & Cie, Düsseldorf

Lange, H., Über die energetische Wechselwirkung zwischen Textilfasern und Pigmentschmutz beim Waschprozeß. Teil II. (mit 5 Abbildungen) 108

Aus der Abteilung für Elektronenoptik der Fa. Carl Zeiss, Oberkochem

Mahl, H., Über Veränderungen von Seifenpartikeln bei Ultrabeschallung (mit 7 Abbildungen in 9 Einzeldarstellungen) 113

From the Koninklijke/Shell-Laboratorium, Amsterdam (Holland)

Waarden, M. van der, Stability of Emulsions of Water in Mineral Oils Containing Asphaltenes (with 3 figures and 6 tables) 116

Aus dem Indonesischen Kautschukforschungsinstitut, Bogor, Indonesien

Nachtigall, K. und *Th. G. F. Schoon*, Mikroskopische Untersuchungen von Kautschukdispersionen in Bitumen (mit 26 Abbildungen in 29 Einzeldarstellungen und 1 Tabelle) 122

Fortsetzung siehe 2. Umschlagseite

VERLAG VON DR. DIETRICH STEINKOPFF · DARMSTADT

Mit 75 Abbildungen in 80 Einzeldarstellungen und 20 Tabellen

Postverlagsort: Darmstadt

INHALT (Fortsetzung)

Aus dem Kunststoff-Laboratorium der Hackethal-Draht- und Kabelwerke AG., Hannover

Hartmann, A., Über die Wechselwirkung zwischen Polyvinylchlorid und Weichmachern. 3. Mitteilung (mit 9 Abbildungen) 132

Aus dem Kunststofflaboratorium der Hackethal-Draht- und Kabelwerke AG., Hannover

Hartmann, A., Über die Eigenassoziation von Phthalsäure- und Phosphorsäureestern und deren Mischassoziation mit einigen Alkylchloriden. Modellversuche zur Frage der Wechselwirkung zwischen Polyvinylchlorid und Weichmachern (mit 4 Abbildungen u. 2 Tabellen) 136

Aus dem Laboratorium für Kunststoffe der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin

Kästner, Siegfried, Zur phänomenologischen Theorie der Visko-Elastizität. III. Die lineare Theorie der Relaxation anisotroper Medien (mit 6 Abbildungen und 6 Tabellen) 142

Aus der Bundesanstalt für Materialprüfung, Berlin-Dahlem

Umstätter, H., Strukturmechanik rheonomer Systeme. XIX. Eine Erweiterung des *Maxwell*schen Relaxationstheorems (mit 10 Abbildungen) 150

Wissenschaftliche Kurzberichte

Aus dem Institut für Ernährung der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Potsdam-Rehbrücke

Ulmann, M. und *F. Schierbaum*, Zur Bindung organischer Lösungsmittel durch Kartoffelstärke (mit 2 Tabellen) 156

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Johann-Wolfgang-Goethe-Universität, Frankfurt a. M.

Stauff, J. und *J. Rasper*, Hohlräume in Proteinen, eine Erklärung der reversiblen Denaturierung des Chymotrypsinogens 158

Buchbesprechungen 159

Zur Besprechung eingegangene Bücher 160

Referate 160

Einführung in die Mikrowellenphysik

Von Prof. Dr. **G. Klages**
Physikalisches Univ.-Institut Mainz
(Wissenschaftliche Forschungsberichte, Band 64)

XI, 279 Seiten mit 135 Abbildungen. 1956.
Brosch. DM 29,—, Ganzln. DM 31,—

Aus dem Inhalt: I. Leitungswellen · II. Hohlrohrwellen · III. Resonanzkreise
IV. Erzeugung und Nachweis · V. Meßgeräte und -methoden
VI. Mikrowellenstrahler · Literatur · Sachregister

VERLAG VON DR. DIETRICH STEINKOPFF · DARMSTADT

KOLLOID-ZEITSCHRIFT

zur Zeit vereinigt mit den **Kolloid-Beiheften**

Band 156 | Februar 1958 | Heft 2

Aus dem Universitätskrankenhaus Hamburg-Eppendorf und dem Pharmakologischen Institut der McGill Universität, Montreal (Kanada)

Über das Äquivalentgewicht des Heparins*) **)

Von Erich Vincke und Bruno Georg Benfey

Mit 4 Tabellen

(Eingegangen am 2. September 1957)

Durch die Forschungsarbeit vornehmlich der beiden letzten Jahrzehnte sind wir heute über die Konstitution des im Organismus vorkommenden Antikoagulans Heparin (α-Heparin) ziemlich weitgehend unterrichtet.

Schon frühzeitig erkannte man, daß das Heparin zu den Mucoitinpolyschwefelsäureestern gehört[1]). Dabei enthält es, wie durch *Jorpes* u. Mitarb.[2]), *Meyer* und *Schwartz*[2]) und *Wolfrom* u. Mitarb.[4]) gezeigt wurde, im Gegensatz zu den gewöhnlichen Mucopolysacchariden keine Essigsäure. Statt dessen ist in der Heparin-Molekel die Aminogruppe des Glucosamins mit einem Schwefelsäurerest in der Gruppierung — NH · SO_3H verbunden. Sicher ist, daß die Disaccharidgrundeinheit aus einer Hexosamin- und einer Hexuronsäurehälfte besteht. Die innere Bindung ist unbekannt; auf jede Disaccharideinheit kommen zwei oder drei (wahrscheinlich drei) Sulfatgruppen, von denen eine, wie erwähnt, an die Aminogruppe gebunden ist[5]).

Die Disaccharidgrundeinheit der stärksten Heparinpräparate müßte danach bei der Formulierung als Natriumsalz der sog. Heparintrisulfosäure[6]) ein Körper von der Bruttoformel $C_{12}H_{15}O_{19}NS_3Na_4$ und dem Molekulargewicht 665,42 sein. Abbauversuche an Bariumheparinat führten *Wolfrom* u. M.[4, 7]) zu einer Konstitutionsformel für die Tetrasaccharideinheit, bei der auf diese Einheit 5 Sulfatgruppen entfallen. Da man in eine Disaccharideinheit $2^1/_2$ Sulfatgruppen nicht ohne Gewalt einführen kann, haben wir für unsere Untersuchungen nur die oben angegebenen Daten berücksichtigt.

Es sei ausdrücklich betont, daß die angegebene Bruttoformel nur eine „Näherungsformel" darstellen kann: bekanntlich läßt sich keine eindeutige Formel für das Heparin angeben, da es sich bei ihm nicht um eine homogene, wohl definierte Verbindung, sondern, was oft übersehen wird, um ein Gemisch der Natriumsalze von Mono-, Di- und Trischwefelsäureestern handelt[1]).

Das Heparin ist nach allgemeiner Ansicht ein hochpolymeres Polysaccharid. Diese Annahme beruht u. a. auf Molekulargewichtsbestimmungen mit der Ultrazentrifuge, wobei *Grönwall* u. M.[2]) einen Durchschnittswert von ca. 17000 fanden, der von *Jensen* u. M.[3]) verifiziert wurde. Durch quantitative Bestimmung der reduzierenden Endgruppe fanden *Meyer* und *Schwartz* (l. c.) ein mittleres Molekulargewicht von 17–18000, was einem Polymerisationsgrad von ca. 50 Hexoseresten entspricht.

Es erhob sich nun die Frage, ob sich das Heparin auch bei elektrochemischen Messungen oder bei kolloidchemischen Reaktionen wie ein hochpolymerer Stoff verhält. Eine Entscheidung dieser Frage konnte auch als Beitrag zur Deutung des Wirkungsmechanismus des Heparins in Bezug auf die Blutgerinnung und ihre Fermente (Prothrombin, Thrombin) von Bedeutung sein, da das Heparin ja hierbei auch auf Eiweißkörper in kolloider Lösung einwirkt.

Als Verfahren zur Entscheidung der Frage dienten einmal Messungen der elektrischen Leitfähigkeit und Wanderungsgeschwindigkeit, zum anderen Fällungen von Heparinlösungen mit entgegengesetzt (positiv) geladenen Chromoxydsolen und Protaminlösungen.

---

*) Herrn Prof. Dr. *R. Wintgen*-Köln, zu seinem 75. Geburtstage gewidmet.

**) Vgl. auch *B. G. Benfey*, Dissertation (Hamburg 1948).

[1]) Bzgl. der Literatur vgl. *J. E. Jorpes*, Heparin in the Treatment of Thrombosis. An Account of its Chemistry, Physiology and Application in Medicine. 2nd Ed. (London 1946).

[2]) *Jorpes, J. E., H. Boström* und *V. Mutt*, J. Biol. Chem. **183**, 607 (1950).

[3]) *Meyer, K. H.* und *D. E. Schwartz*, Helv. chim. Acta **33**, 1651 (1950).

[4]) *Wolfrom, M. L., R. Montgomery, J. V. Karabinos* und *P. Rathgeb*, J. Amer. Chem. Soc. **72**, 5796 (1950).

[5]) Wir sind Herrn Prof. *Jorpes*-Stockholm, für die freundliche Diskussion dieser Frage zu großem Dank verpflichtet.

[6]) *Jorpes, J. E.* und *S. Gardell*, J. Biol. Chem. **176**, 267 (1948).

[7]) *Wolfrom, M. L., D. I. Weisblat, J. V. Karabinos, W. H. McNeely* und *J. McLean*, J. Amer. chem. Soc. **65**, 2077 (1943).

[1]) *Jorpes*, l. c. S. 34; *Jorpes* und *Gardell*, l. c. Vgl. hierzu auch *K. Maurer* und *E. Vincke*, Chem. Ber. **80**, 179 (1947) und *E. Vincke*, ebenda S. 188. – Es soll hier nicht weiter diskutiert werden, ob die offensichtliche Heterogenität der Handelspräparate von einem bei der Isolierung eintretenden Abbau der in den Geweben vorkommenden hochpolymeren Substanz herrührt. Vgl. hierzu *Jorpes*, l. c. S. 35 und *Walton*, Brit. med. J. **11**, 62 (1955).

[2]) *Grönwall, A., B. Ingelman* und *H. Mosimann*, Upsala Läkareför. Förh. **50**, 397 (1945).

[3]) *Jensen, R., O. Snellman* und *B. Sylvén*, J. Biol. Chem. **174**, 265 (1948).

Die elektrochemischen Messungen dienten der Bestimmung der sog. Äquivalentaggregation (A) nach *Wintgen*, einer Größe, die bei kolloiden Systemen von Bedeutung ist, da sie Aussagen über die elektrische Ladung der betreffenden Mizelle zu machen gestattet: sie gibt nämlich an, wieviel Mole des kolloid zerteilten Stoffes im Mizellion die elektrische Ladung von einem Faraday (= 96500 Coulombs) bzw. wieviel Molekel eine Elementarladung tragen.

Diese Größe läßt sich nach der Formel

$$A = \frac{g}{M} \cdot \frac{l_K + l_A}{1000\,\varkappa_m}$$

$$= \frac{g}{M} \cdot \frac{\Lambda}{1000\,\varkappa_m}$$

berechnen. Bezüglich der Ableitung vgl. *Wintgen*[1]).

g = g Heparin/l,
M = das einfache Molekulargewicht des gelösten Heparins,
l_K und l_A = Beweglichkeiten von Kation (Natrium) und Anion (Heparinmizelle) in Ω^{-1} cm² (Ionen-Äquivalentleitfähigkeiten),
$\varkappa_m$ = die spezifische Leitfähigkeit des mizellaren Anteils, ber. aus der Differenz der spezifischen Leitfähigkeit der Heparinlösung und des Ultrafiltrats,
Λ = Äquivalentleitvermögen = $l_K + l_A$.

Die an 10 Heparinlösungen verschiedener Konzentration ausgeführten Messungen ergaben unter der Annahme eines Zahlenwertes von 1330,84 (= 2 Disaccharidgrundeinheiten) für das einfache Molekulargewicht und Berücksichtigung der Unsicherheit von $\varkappa_m$ in durchaus befriedigender Übereinstimmung einen Mittelwert von 0,4998 für A und von 665 für das Äquivalentgewicht. Dieser Wert ist also genau mit dem für die Disaccharidgrundeinheit (vgl. S. 97) erhaltenen identisch.

Wie seinerzeit von *Wintgen* und *Löwenthal*[2]) gezeigt wurde, fällen sich in gut dialysierten Chromoxydsolen und Solen von alkalipeptisierter Zinnsäure die positiv geladenen Chromoxydmizellen und die negativ geladenen Zinnsäuremizellen gegenseitig im Verhältnis der Äquivalentaggregatgewichte aus.

In analoger Weise ausgeführte umfangreiche Fällungsreihen an 4 verschiedenen Heparinpräparaten mit 3 verschiedenen Chromoxydsolen ergaben für das Äquivalentgewicht des Heparins einen Mittelwert von 795.

Schließlich wurden noch einige Fällungsversuche mit Protamin- und Heparinlösungen ausgeführt. Von den Protaminen, welche ja Eiweißkörper mit sehr niedrigem Molekulargewicht (ca. 2000–4000) sind, ist bekannt, daß sie mit Heparin schwerlösliche Niederschläge bilden[1–3]). Das Heparin wird dadurch inaktiviert[2]), ein Effekt, der bekanntlich in der Klinik dazu verwendet wird, unerwünschte Blutungen nach Überdosierung mit Heparin durch Injektion von Protaminlösungen auszuschalten.

Es zeigte sich, daß 1 Mol Protaminsulfat in wäßriger Lösung, bei Annahme eines Molekulargewichts von 2000, 629 g Heparin ausfällt, d. h. also, man erhielt wieder sehr nahe den Wert für die Disaccharidgrundeinheit. Er stimmt zudem – in Anbetracht der wenig exakten Fällungsmethode – recht genau mit den durch Leitfähigkeitsmessungen und Fällungen mit Chromoxydsolen für das Äquivalentgewicht des Heparins erhaltenen Mittelwerten von 665 bzw. 795 überein.

Zusammenfassend darf man also feststellen, daß mit 3 hinsichtlich der Grundlage und Methodik voneinander sehr verschiedenen elektrochemischen bzw. kolloidchemischen Methoden in durchaus befriedigender Übereinstimmung Zahlenwerte für das Äquivalentgewicht des Heparins erhalten wurden, welche die Identität dieser Größe mit der Disaccharidgrundeinheit des Antikoagulans ergaben.

Diese Ergebnisse dürften vielleicht auch für die Diskussion des Wirkungsmechanismus der blutgerinnungshemmenden Wirkung des Heparins von Bedeutung sein. Bei der Wirkung des Heparins auf die Eiweißkörper Thrombin und Prothrombin handelt es sich letzten Endes um kolloidchemische Reaktionen, die den von uns untersuchten ähnlich sein dürften. Von *Jorpes*[4,5]) ist ja bereits seit langem in sehr einleuchtender Weise die Wirkung des Heparins als physikochemische Reaktion gedeutet worden, die durch die außergewöhnlich starke elektrische Ladung seiner Molekel bedingt ist. Nach dieser Theorie wirkt die Heparinmizelle entladend auf die Eiweißmizelle des Prothrombins oder der Thrombokinase, oder ebenso auf die des Thrombins selbst. Auf Grund unserer hier wiedergegebenen Befunde möchten wir annehmen, daß das elektrochemische Äqui-

[1]) *Wintgen, R.*, Z. physikal. Chem. **103**, 238 (1923).
[2]) *Wintgen, R.* und *H. Löwenthal*, Z. physikal. Chem. **109**, 391 (1924).

[1]) *Fischer, A.*, Biochem. Z. **278**, 133 (1935); Enzymol. **5**, 34 (1938).
[2]) *Chargaff, E.* und *K. B. Olson*, J. Biol. Chem. **122**, 153 (1937/38).
[3]) *Jaques, L. B.*, Biochem. J. **37**, 189 (1943).
[4]) *Jorpes, J. E.*, Skand. Arch. Physiol. **80**, 202 (1938).
[5]) Zitiert S. 97, Nr. 1, S. 47.

valent bei diesen Umsetzungen von der Größenordnung einer Disaccharidgrundeinheit mit dem Äquivalentgewicht 665 ist.

Diese Annahme könnte als im Gegensatz zu der üblichen Anschauung stehend betrachtet werden, wonach das Heparin eine hochpolymere Substanz ist. Die Deutung dieser Diskrepanz dürfte aber wohl in folgendem liegen: bei Kettenpolymeren gilt ganz allgemein, daß physikalisch und chemisch bestimmte Molekulargewichte nur unter ganz bestimmten Bedingungen, nämlich im Gebiete unendlicher Verdünnung, zusammenfallen. Das chemische Molekulargewicht bzw. der Polymerisationsgrad wird daher zweckmäßig mit einer chemischen Methode bestimmt (bei Polysacchariden Bestimmung der reduzierenden Endgruppe). Physikalische Methoden, wie Messungen des osmotischen Druckes, können, falls Mizellbildung eintritt, sowohl viel größere Werte geben, als dem Polymerisationsgrad entspricht, als auch sehr viel kleinere. Kettenteile vom Molekulargewicht 400–600, die sog. Segmente, verhalten sich nämlich vielfach so, als ob sie selbständige Molekel wären. Dies gilt außer für den osmotischen Druck für die Kristallisation, für die Ausfällung mit anderen Elektrolyten (Kolloiden) und sicher auch für die elektrische Leitfähigkeit[1, 2]).

Experimenteller Teil

1. Leitfähigkeitsmessungen

Zur Bestimmung der spezifischen Leitfähigkeit diente eine *Wheatstone*sche Brückenschaltung mit Präzisionsrheostat. Die Messungen wurden in Gefäßen nach *Arrhenius* mit blanken Elektroden vorgenommen. Nach der Bestimmung der spezifischen Leitfähigkeit des Sols ($\varkappa_S$) geschah die Messung der spezifischen Leitfähigkeit des intermizellaren Anteils ($\varkappa_i$) nach Ultrafiltration der Sole im Einheitshochdruckapparat der Membranfiltergesellschaft, Göttingen, bei 40–60 atü. Als Gas wurde N_2 benutzt; die Filter waren Ultrafilter „feinst" der genannten Firma.

Um die Undurchlässigkeit der Filter für Heparin zu prüfen, wurden mehrfach einige ccm des Ultrafiltrates der Heparinlösungen Kaninchen injiziert und bis zu 2 Std. nach der Applikation die Gerinnungszeit des Blutes bestimmt. Sie erwies sich als völlig unverändert; im Ultrafiltrat war also mittels dieses empfindlichen Verfahrens kein Heparin nachweisbar.

Die spezifische Leitfähigkeit des mizellaren Anteils ($\varkappa_m$) entspricht derjenigen des Sols abzüglich der Leitfähigkeit der intermizellaren Flüssigkeit (Ultrafiltrat):

$$\varkappa_m = \varkappa_S - \varkappa_i \,.$$

Zur Herstellung der Heparinlösungen wurde Leitfähigkeitswasser mit einer spezifischen Leitfähigkeit von $1{,}1–3{,}0 \cdot 10^{-6}\ \Omega^{-1}$ benutzt, das durch 3–4malige sorgfältige Destillation in einer Apparatur aus Jenaer Glas bereitet wurde. Dieser Wert ist bei den in der folgenden Tabelle 1 angegebenen Leitfähigkeitswerten in Anrechnung gebracht worden.

Als Heparin wurde das Präparat „Vetren für Tierversuche" der Chem. Fabrik Promonta GmbH., Hamburg, verwendet. Die verschiedenen benutzten Chargen wiesen übereinstimmend einen Wassergehalt von 13,1% auf. (Trocknen bis zur Gewichtskonstanz bei 125 bis 135°.) Es wurde stets auf wasserfreie Trockensubstanz umgerechnet.

Tabelle 1

Leitfähigkeitsmessungen und Ultrafiltrationsversuche an Heparinlösungen

Vers. Nr.	g Heparin (wasserfrei)/l	$\varkappa_S \cdot 10^5$	$\varkappa_i \cdot 10^5$	$\varkappa_m \cdot 10^5$		l_K	l_A	Λ	A	n	Äquival.-gewicht
1	0,869	20,07	2,68	17,39	17,41	51,2	68,2	119,4	0,4478	0,001458	596
2		19,0	1,57	17,43							
3	1,738	36,93	5,21	31,72	31,41	51,2	68,2	119,4	0,4964	0,002631	661
4		35,0	3,9	31,10							
5	2,607	57,4	4,4	53,0		51,2	68,2	119,4	0,4413	0,004439	587
6	3,476	72,9	8,6	64,3		51,2	68,2	119,4	0,4850	0,005385	646
7	4,345	83,6	15,88	67,7		51,2	68,2	119,4	0,5758	0,005669	766
8	5,214	106,0	13,8	92,2		51,2	68,2	119,4	0,5074	0,007722	675
9	6,952	138,0	14,0	124,0		51,2	68,2	119,4	0,5030	0,01039	669
10	8,690	168,1	24,2	143,9		51,2	68,2	119,4	0,5418	0,01205	721
	Mittelwerte (für M = 1330,84):								0,4998		665

Die spezifischen Leitfähigkeiten bei 25° für Natriumion und Heparin im Leitfähigkeitsmaß (Ω^{-1} cm²). Der für Natrium verwendete

[1]) *Meyer, K. H.* und *H. Mark*, Makromolekulare Chemie, 2. Aufl., S. 772 (Leipzig 1950). – Wir sind Herrn Prof. *Meyer* für seine freundlichen Hinweise zu diesem Problem zu großem Dank verpflichtet.

[2]) *Eggert, J.* und *L. Hock*, Lehrbuch d. physikal. Chemie, S. 350ff. (Leipzig 1944).

Wert von 51,2 ist das Mittel der in den Physikal.-Chemischen Tabellen von *Landolt-Börnstein*[1]) aufgeführten Zahlen.

Für das Heparin lagen dagegen in der Literatur nur Messungen der Wanderungsgeschwindigkeit (Beweglichkeit) bei niedriger Temperatur vor. So fand *Wilander*[2]) bei 0° in Heparinlösungen eine aktive, zur Anode wandernde Komponente mit Werten von 16,8–19,0, im Mittel $17{,}5 \cdot 10^{-5}$ cm² V^{-1} sec^{-1} bzw. 16,9 Ω^{-1} cm². *Chargaff* u. M.[3]) erhielten bei 1,5° Werte von 19,5 bis $23{,}5 \cdot 10^{-5}$ cm² V^{-1} sec^{-1}. *Jensen* u. M.[4]) maßen die Beweglichkeiten zweier aktiver Komponenten zu $16{,}0–19{,}2 \cdot 10^{-5}$ cm² V^{-1} sec^{-1}.

Da also Angaben über Messungen bei 25° fehlten, wurde die Wanderungsgeschwindigkeit des verwendeten Heparins in 1%iger wäßriger Lösung in der Apparatur nach *Nernst* und *Coehn* in der Kombination von *Galecki*[5]) bei dieser Temperatur bestimmt.

Es wurden blanke Platinelektroden benutzt und die Heparinlösung mit KCl-Lösung gleicher Leitfähigkeit überschichtet. Der Elektrodenabstand betrug 51,4 cm, der Potentialabfall 2,02 bzw. 1,98 V/cm. Die Beweglichkeit wurde zu 57,8–84,2, im Mittel $70{,}7 \cdot 10^{-5}$ cm² sec^{-1} V^{-1} bzw. 68,2 Ω^{-1} cm² bestimmt.

Aus den Beweglichkeiten für Na-Ion (l_K) und Heparin (l_A) erhält man dann für A einen Wert von 119,4 Ω^{-1} cm².

Die in Tabelle 1 aufgeführten Messungen ergaben bei einem angenommenen Molekulargewicht von 1330,84 in guter Übereinstimmung einen Wert für A von 0,4998, d. h. also, auf 1 Äquivalent Heparin entfallen 0,5 Mol.

Hiermit stimmen die Werte für das Äquivalentgewicht überein, wie sie sich aus Berechnungen der Normalität (n) ableiten. Allgemein gilt für Elektrolyte bzw. Sole

$$1000\,\varkappa_m = n \cdot \Lambda\,.$$

Also ist

$$n = \frac{1000\,\varkappa_m}{\Lambda}\,^{6})\,.$$

Die so für Heparin berechneten n-Werte finden sich in der vorletzten Spalte von Tabelle 1. Das Äquivalentgewicht $\left(\frac{g}{n}\right)$ ergibt sich dann im Mittel zu 665, d. h. also, es entspricht genau dem für eine Disaccharidgrundeinheit errechneten Wert (S. 97).

Es sei erwähnt, daß sich diese Größe auch bei Einsetzung anderer Zahlen für das Molekulargewicht des Heparins nicht ändert, während z. B. bei einem angenommenen Molekulargewicht von 665,42 $A = 0{,}9996$ wird, wodurch also dann Äquivalent- und Molekulargewicht numerisch gleich groß würden.

2. *Fällungsreaktionen*

a) Fällung von Heparin durch Chromoxydsole

Die Chromoxydsole wurden folgendermaßen hergestellt: Eine 15–20%ige wäßrige Lösung von Chromtrichlorid ($CrCl_3 \cdot 10\,H_2O$ krist., eisenfrei, *Merck*) wurde unter fortwährendem Umschütteln solange portionsweise mit verdünntem Ammoniak versetzt, bis der anfänglich entstehende Niederschlag sich gerade nicht mehr löste. Nach Stehen über Nacht wurde, wenn sich der Niederschlag zerteilt hatte, erneut etwas Ammoniak zugegeben und wieder stehengelassen; mit dieser Behandlung wurde fortgefahren, bis mit Ammoniak in einer Probe ein bleibender Niederschlag erreicht worden war. Die Lösung wurde in einen Dialysierschlauch gefüllt und 45 Tage lang gegen dest. Wasser (ca. 7 l/Tag) dialysiert, wobei mäßig erwärmt wurde. Die Sole wurden mit fortschreitender Dialyse immer klarer und in der Aufsicht schließlich tiefdunkelgrün.

Die Bestimmung des Cr_2O_3-Gehaltes der Sole geschah durch Fällen eines aliquoten Teiles mit Ammoniak und Glühen des abfiltrierten Niederschlages bis zur Gewichtskonstanz. Der Gehalt ist in der folgenden Tabelle 2 in Molen Cr_2O_3/l (m) angegeben.

Die spezifischen Leitfähigkeiten von Sol ($\varkappa_S$), intermizellarer Flüssigkeit ($\varkappa_i$) und mizellarem Anteil ($\varkappa_m$), sowie die Wanderungsgeschwindigkeiten der Sole wurden, wie beim Heparin beschrieben, bestimmt. Alle Messungen wurden bei 25° ausgeführt. Die Zahlenwerte für die Leitfähigkeiten und die Beweglichkeiten von Chromoxydmicelle (l_K) sowie Chlorion als Gegenion (l_A) (in Ω^{-1} cm²) sind in Tabelle 2 aufgeführt. Der Wert für l_A ist den Physikal.-Chemischen Tabellen von *Landolt-Börnstein* (l. c. S. 1062) entnommen.

Wie *Wintgen* u. Mitarb. zeigen konnten, lassen sich die Mizellen in kolloiden Lösungen weitgehend wie Elektrolytionen behandeln. Es wurde gefunden, daß sich entgegengesetzt geladene Kolloide gegenseitig ebenso vollständig ausfällen wie entgegengesetzt geladene Elektrolytionen. Z. B. wird aus (positiv geladenen) Chromoxydsolen verschiedener Zusammensetzung durch ein Äquivalentaggregatgewicht Cr_2O_3 aus einem (negativ geladenen) Gelatinesol stets dieselbe Menge Gelatine ausgefällt[1]). Versuche über die gegenseitige Ausfällung von Chromoxyd- und Zinnsäuresolen[2]) zeigten ebenfalls, daß die Fällung entgegengesetzt geladener Mizellionen ebenso nach Äquivalenten erfolgt, wie es bei der Fällung entgegengesetzt geladener Kristalloidionen unter Bildung eines unlöslichen Niederschlages der Fall ist. Die Begriffe „Normalität" und „Äquivalentgewicht" sind damit auf kolloide Lösungen ebenso anwendbar wie auf Elektrolytlösungen.

In Bezug auf solche Größen besteht also zwischen diesen beiden Arten von Lösungen kein Unterschied. Es muß allerdings die Einschränkung gemacht werden, daß keine störenden Nebenreaktionen (Entladung des einen Kolloids durch den intermizellar vorhandenen Elektrolyten des anderen Kolloids, Adsorptionsvorgänge an Mizellen usw.) ein-

[1]) 2. Ergänzungsbd., 2. Teil, S. 1062 (Berlin 1931). – *Falkenhagen*, Elektrolyte, 2. Aufl., S. 150 (Leipzig 1953) gibt einen Wert von 50,1 bei 25° an.

[2]) *Wilander, O.*, Skand. Arch. Physiol. **81**, Suppl. Nr. 15 (1939).

[3]) *Chargaff, E., M. Ziff* und *D. H. Moore*, J. Biol. Chem. **139**, 383 (1941).

[4]) *Jensen, R.*, zitiert S. 97, Nr. 3.

[5]) *Galecki, A.*, Z. anorgan. Chem. **74**, 174 (1912); *Zsigmondy*, Kolloidchemie. 1. Teil, S. 142 (Leipzig 1925).

[6]) Ableitung bei *Wintgen*, zitiert S. 98, Nr. 1.

[1]) *Wintgen, R.* und *Löwenthal*, Kolloid-Z. **34**, 289 (1924).

[2]) Zitiert S. 98, Nr. 2.

Tabelle 2
Konstanten der Chromoxydsole

Sol Nr.	m	$\varkappa_S \cdot 10^5$	$\varkappa_i \cdot 10^5$	$\varkappa_m \cdot 10^5$	l_K	l_A	Λ	n
1	0,0100	8,26	1,79	6,47	69,5	76,6	146,1	0,000443
2	0,01337	16,68	2,78	13,90	54,0	76,6	130,6	0,001064
3	0,00892	5,46	1,17	4,29	59,3	76,6	135,6	0,000316

treten dürfen. Sind solche Einflüsse nicht vorhanden, so fällt das Fällungsoptimum mit der gegenseitigen Neutralisation der elektrischen Ladungen zusammen, bei der also das Optimum gerade bei elektroäquivalenten Mengenverhältnissen der positiv und negativ geladenen Kolloide vorhanden ist.

Bezeichnet man nun mit n_1 und v_1 die Normalität bzw. die im Maximalfällungspunkt verbrauchten ccm des einen Sols und mit n_2 und v_2 diejenigen des anderen Sols, so gilt wie bei einer gewöhnlichen Titration[1])

$$n_1 \cdot v_1 = n_2 \cdot v_2 .$$

Für Heparinlösung und Chromoxydsol ergab sich danach

$$n_{\text{Hep}} \cdot v_{\text{Hep}} = n_{Cr_2O_3} \cdot v_{Cr_2O_3} .$$

Daraus folgt

$$n_{\text{Hep}} = \frac{n_{Cr_2O_3} \cdot v_{Cr_2O_3}}{v_{\text{Hep}}} .$$

Bei den Fällungsversuchen wurde so vorgegangen, daß in peinlich saubere Reagensgläser genau abgemessene steigende Volumina Heparinlösung und fallende Volumina Chromoxydsol, sowie 5 ccm Wasser gegeben wurden. Das Volumen der beiden Sole betrug mit Ausnahme der letzten Fällungsreihe zusammen 2,00 ccm; das Gesamtvolumen war stets 7,00 ccm. Der maximale Fällungspunkt war nach dem Absinkenlassen der gebildeten Niederschläge einige Stunden später sehr genau durch das Fehlen des Tyndallkegels in dem betreffenden Röhrchen feststellbar. Bei sehr geringen Änderungen in dem Mengenverhältnis der beiden Sole trat dagegen der Tyndallkegel sofort wieder sehr deutlich auf. In einzelnen Fällen wurde die überstehende Flüssigkeit bei den Röhrchen mit maximaler Fällung nach Zentrifugieren und Zusatz von Natrium-

Tabelle 3
Fällung von Heparinlösungen mit Chromoxydsolen

Cr_2O_3-Sol Nr.	Heparin	Zahl der Fällungen	Heparin (wasserfrei)/l Lsg.	maximale Fällung bei ccm Cr_2O_3-Sol	maximale Fällung bei ccm Heparin-Lsg.	n_{Hep}	Äquival.-gewicht des Heparins
1	Vetren f. Tierversuche, L 304*)	49	3,476	1,82	0,18	0,004479	776
1	Vetren f. Tierversuche, L 306*)	10	3,476	1,80	0,20	0,003987	872
1	Thrombovetren**)	7	3,564	1,81	0,19	0,004220	845
2	Vetren f. Tierversuche, L 306	34	3,476	1,71	0,29	0,006274	554
2	Thrombovetren	9	3,564	1,69	0,31	0,005801	614
3	Vetren f. Tierversuche, L 306	20	3,476	1,83	0,17	0,003402	1022
3	Heparin Prof. Jorpes***)	20	3,516	1,86	0,14	0,004198	838
3	Heparin Prof. Jorpes***)	30	0,3516	1,86	1,40	0,0004198	838
					Mittelwert:		795

*) Wassergehalt 13,1%.

**) Wassergehalt 10,9%. Wir danken Herrn Dr. *Lang*, Promotan GmbH., Hamburg, herzlich für die Überlassung des Präparates.

***) Bei diesem Präparat handelte es sich um ein Natriumheparinat aus zweimal in Wasser umkristallisiertem Bariumsalz, das 12,3% S und 12,1% Wasser enthielt. Für die Überlassung dieses Präparates sind wir Herrn Prof. Dr. *Jorpes* Stockholm, Karolinska Institut, zu großem Dank verpflichtet.

[2]) Ableitung bei *Wintgen* und *Löwenthal*, zitiert S. 97, Nr. 2. Vgl. auch *Wintgen* und *Engelmann*, Kolloid-Z. 47, 104 (1929).

chlorid bis zur Isotonie an Kaninchen auf blutgerinnungshemmende Wirkung geprüft: 6–6,5 ccm waren bis 1 Stunde nach der intravenösen Injektion ohne jede Wirkung auf die Blutgerinnungszeit.

Insgesamt wurden mit den 3 Chromoxydsolen der Tabelle 2 und 4 verschiedenen Heparinpräparaten 179 Fällungen ausgeführt. Die Übereinstimmung zwischen den parallel laufenden Fällungsreihen war sehr gut; die Lage des maximalen Fällungspunktes war durchschnittlich stets bis auf 0,01 ccm Sol reproduzierbar. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 aufgeführt.

b) Fällung von Heparin durch Protamin

Es wurden 16 Fällungen mit steigenden Vol. Heparinlösung (Vetren für Tierversuche, 3,476 g wasserfreie Substanz/l) und fallenden Vol. Protaminsulfatlösung (1%ig) unter Zusatz von 5 ccm Wasser ausgeführt[1]). Gesamtvolumen 7,00 ccm. Der Tyndallkegel war in dem Röhrchen am schwächsten, das 0,95 ccm Heparin- und 1,05 ccm Protaminlösung enthielt. Unter der Annahme maximaler Fällung folgt daraus, daß durch 10,5 mg Protaminsulfat 3,30 mg Heparin gefällt wurden.

Jaques[2]) zeigte, daß die Bildung schwerlöslicher Verbindungen der Protamine mit Heparin dem Massenwirkungsgesetz folgt. Wenn wir annehmen, daß auch in unseren Versuchen die Reaktion zwischen Heparin und Protaminsulfat unter stöchiometrischen Verhältnissen erfolgte, so ergibt sich, daß durch 1 Mol Protaminsulfat 629 g Heparin gefällt werden bei Annahme eines Molekulargewichts von 2000. Geht man von anderen Zahlenwerten für das Molekulargewicht des Protamins aus, so ergeben sich die in Tabelle 4 aufgeführten Werte.

Tabelle 4

Fällung von Heparin durch Protamin

Molekulargewicht des Protamins	Durch 1 Mol Protamin gefällte g Heparin
1700	534
2000	629
3000	943
4000	1257
5000	1571

Es sei betont, daß diese Zahlen aus Versuchen mit rein wäßrigen Lösungen gewonnen wurden. Unsere Werte sind praktisch mit denen von *Jaques*[2]) identisch: Dieser Autor fand, daß für 0,5 mg Heparin 1,62 mg Protamin benötigt wurden, um die Blutgerinnungszeit von Hundeblut wieder zu normalisieren. Daraus ergibt sich bei Annahme eines Molekulargewichts von 2000 für das verwendete Protamin, daß sich mit einem Mol 617 g Heparin umsetzen würden. Eine Dissoziation des gebildeten Komplexes ist dabei außer Betracht gelassen.

Zusammenfassung

1. Nach drei verschiedenen elektrochemischen bzw. kolloidchemischen Methoden wurde das Äquivalentgewicht des Heparins bestimmt.

2. Unter den gewählten Versuchsbedingungen ist diese Größe mit der Disaccharidgrundeinheit des Heparins identisch.

[1]) Für die Überlassung von Protaminsulfat sagen wir Herrn Prof. *Jorpes*-Stockholm, unseren verbindlichsten Dank.

[2]) *Jaques, L. B.*, Biochem. J. **37**, 189 (1943).

Aus der Physikalischen Abteilung des Silikose-Forschungsinstitutes der Bergbau-Berufsgenossenschaft, Bochum

Zur Theorie der Koagulation elektrisch ungeladener Aerosole

Von Günter Zebel

Mit 5 Abbildungen und 1 Tabelle

(Eingegangen am 28. August 1957)

Einleitung

Über die Bedeutung der Kornverteilung bei Aerosolen

Unter einem Aerosol versteht man bekanntlich einen in einem gasförmigen Medium (z. B. Luft) fein zerteilten flüssigen oder festen Stoff, z. B. Nebel oder Rauche. Da stark sedimentierende Stoffe (z. B. grobe Stäube) nicht unter den Begriff Aerosol fallen, wird die Teilchengröße der Aerosolpartikel im allgemeinen unterhalb von einigen $\mu = 10^{-4}$ cm liegen.

Derartige Aerosole spielen heutzutage in der Technik, in der Wissenschaft, im Wettergeschehen, im Straßenverkehr (Auspuff), in der Kriegstechnik (Kampfstoffe, radioaktive Aerosole), in der Medizin usw. eine immer größer werdende Rolle. Je nach der Art der Aerosole interessiert man sich jeweils bevorzugt für gewisse Eigenschaften derselben. Bei einem atmosphärischen Aerosol (Dunst, Nebel) fragt man z. B. nach der Sichtbehinderung (bzw. Streulichtintensität), bei einem radioaktiven Aerosol nach der Sedimentation und der Diffusion an die Erdoberfläche (Selbstreinigung der Atmosphäre). Bei medizinisch angewandten Aerosolen möchte man etwas über die Tiefe des Eindringens in die Atemwege wissen, bei einem in Aerosolform vorliegenden chemischen Kampfstoff oder Rauch interessiert man sich für die Wirksamkeit der Gasmaskenfilter. In der Motorenindustrie braucht man Angaben über die Verdampfungsgeschwindigkeit des fein versprühten Kraftstoffes, in der Chemie Angaben über die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen aerosolförmigen Re-

aktionspartnern. Diese Beispiele sollen genügen, sie ließen sich noch beliebig vermehren.

Alle aufgezählten Eigenschaften hängen nun außer von der Art des Aerosols (z. B. Öltröpfchen oder Kochsalzkriställchen usw.) in starkem Maße von der Größe der Aerosolpartikel, d. h. von ihrer *Kornverteilung* ab. Aus diesem Grunde ist die Kenntnis der Kornverteilung eines Aerosols sehr wichtig. Da aber die einzelnen Aerosolteilchen infolge der *Brown*schen Bewegung dauernd untereinander zusammenstoßen und sich dabei zwei Teilchen zu einem größeren vereinigen können, ist die Kornverteilung nicht zeitunabhängig, sondern einer dauernden Änderung unterworfen.

Trägt man in einem rechtwinkligen Koordinatensystem auf der Abszisse den Teilchenradius r in μ auf (die Teilchen seien exakt oder angenähert kugelförmig) und auf der Ordinate die Teilchenhäufigkeit

$$n(r,t)\left[\frac{\text{Teilchen}}{\text{cm}^3\ \mu}\right]$$

zur fest gewählten Zeit t auf, dann ist $n(r,t)dr$ die im cm³ zur Zeit t vorhandene Anzahl Aerosolpartikel mit den Radien zwischen r und $r + dr$ [μ] (siehe Abb. 1). Diese Anzahl wird in Abb. 1 für eine Zeit t_0 durch den schraffierten Streifen dargestellt. Für eine

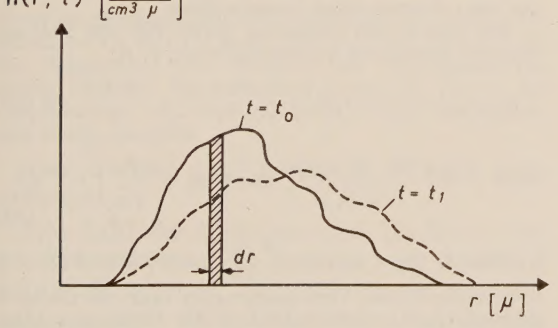


Abb. 1. Kornverteilungen mit der Zeit t als Parameter

spätere Zeit t_1 gilt für das angenommene Aerosol schon die gänzlich andere Kornverteilung $n(r, t_1)$.

Die Wichtigkeit der Kornverteilung und die Fehlermöglichkeiten beim Ersatz der Kornverteilung durch die alleinigen Angaben der Teilchenzahl pro cm³ und eines mittleren Teilchenradius sollen noch durch ein Beispiel illustriert werden.

Gewisse Gasmaskenfilter besitzen ein Maximum der Durchlässigkeit für Aerosolteilchen mit einem Radius r_0 (r_0 hat etwa die Größenordnung 0,1 $\mu = 10^{-5}$ cm). Kleinere Teilchen werden auf Grund ihrer größeren *Brown*schen Bewegung, größere Teilchen infolge ihrer größeren Ausdehnung besser vom Filter zurückgehalten. Die von einem derartigen Filter durchgelassene Anzahl der Aerosolteilchen ist für zwei stoffgleiche Aerosole mit gleicher Teilchenzahl pro cm³ und gleichem mittlerem Partikeldurchmesser unter sonst gleichen Versuchsbedingungen nun vollkommen verschieden, wenn die Kornkennlinien z. B. die Formen 1 und 2 der Abb. 2 haben.

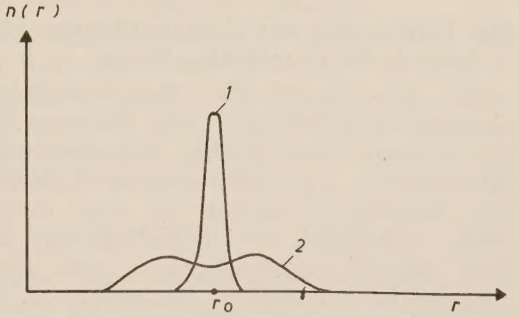


Abb. 2. Zum Einfluß der Kornverteilung auf die Filterwirksamkeit

Für das Aerosol 1, das besonders viele Teilchen der ungefähren Größe r_0 enthält, ist die Durchlässigkeit des Filters viel größer als für das Aerosol 2, welches nur wenig Teilchen der Größe r_0 enthält. Um also bei einem derartigen Gasmaskenfilter Angaben über die Filterwirksamkeit zu machen, *muß* die Kornverteilung des Aerosols bekannt sein.

Wie kann man sich Kenntnis über die jeweils momentane Kornverteilung eines Aerosols verschaffen?

Einmal könnte dies experimentell durch zeitlich wiederholte *Messung* erfolgen.

Bei der üblichen Kornverteilungsmessung geht man hierfür so vor, daß man zunächst eine Probe des in der Luft befindlichen Aerosols auf einen geeigneten Objektträger niederschlägt und diesen dann licht- oder elektronenmikroskopisch nach Korngrößenklassen auszählt. Die Probenahme erfordert mit den üblichen elektrischen oder thermischen Abscheidungsmethoden eine Zeitdauer von der Größenordnung einer Minute. (Die Abscheidung mittels Filter oder Trägheitseffekten in Strömungen erfordert oftmals wesentlich kürzere Zeiten, läßt sich aber nur für verhältnismäßig grobteilige Aerosole anwenden.)

Dieses Verfahren ist sehr umständlich und zeitraubend. Außerdem versagt es aber bei Aerosolen mit sehr großer Teilchenzahl pro cm³, da sich deren Kornverteilungen in Bruchteilen von Sekunden vollkommen ändern können. Das Aerosol am Ende der Probenahmedauer hat dann mit dem Ursprungsaerosol zu Anfang der Probenahme – jedenfalls vom Standpunkt der Kornverteilung aus gesehen – nichts mehr zu tun. Nur in Einzelfällen wird man durch mehr oder weniger umständliche Abänderungen der Meßapparatur Abhilfe schaffen können.

Aus dem eben Gesagten ergibt sich schon, wie notwendig eine *Berechnung* der zeitlichen Änderung der Kornverteilungen sein kann. Dabei muß allerdings von einer *Anfangskornverteilung* ausgegangen werden, die man

durch eine evtl. umständliche, aber dafür auch nur einmalige Messung mittels einer dem eigenen Fall angepaßten Spezialmethode erhält.

Die Berechnung der Kornverteilungen eines Aerosols für verschiedene Zeiten

Die Berechnung der Kornverteilungen eines Aerosols erfolgt in drei Schritten. Da im Aerosol eine beliebig herausgegriffene Kornfraktion mit jeder anderen Kornfraktion koaguliert, besteht der erste Schritt darin, gedanklich zwei Kornfraktionen aus dem Aerosol herauszutrennen und deren Aggregation miteinander zu berechnen. Die Kenntnis der Koagulation von zwei isolierten Kornfraktionen gestattet dann, die Gleichung für die Änderung der Kornverteilung mit der Zeit als zweiten Schnitt aufzustellen. Die Kornverteilungen selbst ergeben sich dann beim dritten Schritt als Lösungen dieser Gleichung.

1. Die Aggregation zwischen zwei Kornfraktionen

Die Überlegungen über die Aggregation zwischen zwei Kornfraktionen stammen für größengleiche Teilchen von *Smoluchowski* (1, 2), die Erweiterung auf größenverschiedene Teilchen von *Müller* (3, 4, 5).

Zur Berechnung dieser Aggregation geht man bekanntlich folgendermaßen vor:

Von den beiden willkürlich aus dem Aerosol herausgegriffenen Kornfraktionen mit den Teilchenradien R und r betrachtet man zunächst nur *ein* Teilchen der R-Kornfraktion und berechnet die differentielle Anzahl dn der r-Teilchen, die in der differentiellen Zeit dt an das betrachtete R-Teilchen herandiffundieren. Die dabei erfolgende Berührung der r-Teilchen mit den R-Teilchen soll eine Aggregatbildung und damit ein Verschwinden aller zusammenstoßenden Teilchen aus ihrer bisherigen Kornfraktion r bewirken. Das R-Teilchen wirkt als Senke für die r-Teilchen, und dadurch tritt eine Verarmung an r-Teilchen in unmittelbarer Umgebung des R-Teilchens auf, d. h. die Konzentration $n(r,t)\,dr$[1] $\left[\frac{\text{Teilchen}}{\text{cm}^3}\right]$ der r-Teilchen hängt außer von der Zeit t noch von der Entfernung $\bar{r}$ vom Mittelpunkt des R-Teilchens bis zum betrachteten Volumenelement ab, was durch die Schreibweise $n(\bar{r}, r, t)$ ausgedrückt werden soll (s. Abb. 3). Später, wenn nur der Mittelwert von $n(\bar{r}, r, t)$ über große Volumenbereiche interessiert, werden wir die Koordinate $\bar{r}$ wieder weglassen und wie gewohnt $n(r, t)$ schreiben. Der Wert des Teilchenstromes $\frac{dn}{dt}$ von r-Teilchen an ein festgehaltenes R-Teilchen ist

$$\frac{dn}{dt} = 4\pi (R+r)^2 \cdot D_r \cdot \left(\frac{\partial n}{\partial \bar{r}}\right)_{\bar{r}=R+r}, \qquad [1]$$

[1]) Die Differentiale dr und dR werden im folgenden der Übersichtlichkeit wegen weggelassen.

da die r-Teilchen das R-Teilchen beim Mittelpunktsabstand $\bar{r} = R + r$ berühren.

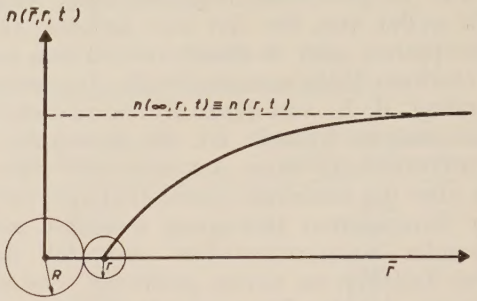


Abb. 3. Die Anzahl $n(\bar{r}, r, t)\,dr$ der r-Teilchen pro cm³ als Funktion des Abstandes $\bar{r}$ von einem R-Teilchen

Dabei ist D_r die Diffusionskonstante für r-Teilchen. Um $\left(\frac{\partial n}{\partial \bar{r}}\right)_{\bar{r}=R+r}$ zu bestimmen, muß aber die Diffusionsgleichung für Kugelkoordinaten $\bar{r}$

$$\frac{\partial (\bar{r} n)}{\partial t} = D_r \frac{\partial^2 (\bar{r} n)}{\partial \bar{r}^2} \qquad [2]$$

gelöst werden.

Die physikalischen Randbedingungen sind:

1. Für $\bar{r} = \infty$ soll $n = n(\infty, r, t) \equiv n(r, t)$ sein
2. Für $\bar{r} = R + r$ soll $n = n(R + r, r, t) \equiv 0$ sein.

Die erste Randbedingung drückt aus, daß in größerer Entfernung vom R-Teilchen die besprochene Verarmung an r-Teilchen nicht mehr spürbar sein soll. Die zweite Randbedingung trägt der Tatsache Rechnung, daß alle r-Teilchen im Abstand $\bar{r} = R + r$ das R-Teilchen berühren, mit ihm ein neues Teilchen bilden und damit aus der r-Kornfraktion verschwinden.

Die Lösung der Gleichung lautet für den Fall anfänglich konstanter Verteilung $n(\infty, r, t)$:

$$n(\bar{r}, r, t) = n(\infty, r, t)\left(1 - \frac{R+r}{\bar{r}} + \frac{R+r}{\bar{r}} \cdot \Phi\right), \qquad [3]$$

$$\text{wo } \Phi = \Phi\left(\frac{\bar{r} - (R+r)}{\sqrt{4 D_r t}}\right) \text{ und } \Phi(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-\beta^2} d\beta. \qquad [3a]$$

Für $\bar{r} \approx R + r$ und $t \gg \frac{(R+r)^2}{D_r}$ wird $\Phi \approx \Phi(0) = 0$, d. h. unter diesen Voraussetzungen kann die durch Φ gegebene instationäre Anlaufzeit des Diffusionsvorganges vernachlässigt werden und man erhält:

$$\frac{\partial n}{\partial \bar{r}} = \frac{R+r}{\bar{r}^2} \cdot n(r,t) \text{ bzw. } \left(\frac{\partial n}{\partial \bar{r}}\right)_{\bar{r}=R+r} = \frac{1}{R+r} \cdot n(r,t). \qquad [4]$$

Die Anzahl dn der in der Zeit dt an ein R-Teilchen herandiffundierenden r-Teilchen erhält man nun, wenn man [4] in [1] einsetzt:

$$\frac{dn}{dt} = 4\pi D_r (R+r)\, n(r,t). \qquad [5]$$

Bisher war das R-Teilchen festgehalten gedacht. Tatsächlich zeigt aber auch dieses eine *Brown*sche Bewegung, was durch die Hinzufügung des Diffusionskoeffizienten für R-Teilchen D_R berücksichtigt wird. Damit erhalten wir endgültig für den r-Teilchenstrom an ein R-Teilchen infolge der Diffusion:

$$\frac{dn}{dt} = 4\pi (D_r + D_R)(R+r)\, n(r,t). \qquad [6]$$

Mit dem bekannten Zusammenhang $D = B\,kT$ zwischen dem Diffusionskoeffizienten D und der Beweglichkeit B (k = *Boltzmann*sche Konstante, T = absolute Temperatur) wird bei Einführung der Zähigkeit η und der *Cunninghams*chen Korrektur für die Beweglichkeit (r in μ gemessen):

$$D_r = B_r kT = \frac{kT}{6\pi\eta}\cdot\frac{1}{r}\left(1+\frac{1}{r}(0{,}1+0{,}0333\,e^{-10{,}83r})\right)$$
$$= \frac{W_0}{16\pi}\cdot\frac{1}{r}\left(1+\frac{1}{r}(0{,}1+0{,}0333\,e^{-10{,}83r})\right), \quad [7]$$

wobei

$$W_0 = \frac{8}{3}\frac{kT}{\eta} = 3{,}6\cdot 10^{-8}\,\frac{\text{cm}^3}{\text{min}} \quad \text{für Luft bei } 20^\circ\text{C und 1 atm}. \quad [8]$$

Die Größe W_0, welche dem Diffusionskoeffizienten proportional ist und damit die Koagulationsgeschwindigkeit gibt, ist zwar vom Koagulationsprozeß unabhängig, hängt aber von der Temperatur und der Zähigkeit des Trägergases für das Aerosol (Luft, Rauchgase usw.) ab. Der Wert $W_0 = 3{,}6\cdot 10^{-8}\,\frac{\text{cm}^3}{\text{min}}$ gilt deshalb nur für Luft von 1 atm und bei 20°C.

Zweckmäßigerweise definiert man noch:

$$K(r,R) = \left[\frac{1}{r}\left(1+\frac{1}{r}\,(0{,}1+0{,}0333\,e^{-10{,}83r})\right)\right.$$
$$\left.+\frac{1}{R}\left(1+\frac{1}{R}\,(0{,}1+0{,}0333\,e^{-10{,}83R})\right)\right](R+r), \quad [9]$$

dann schreibt sich [6]:

$$\frac{dn}{dt} = \frac{W_0}{4}K(R,r)\,n(r,t) \quad [10]$$

als r-Teilchenstrom $\frac{dn}{dt}$ an ein R-Teilchen. Diese Schreibweise ist günstiger als die von Gleichung [6]; denn in [6] enthalten D_r und D_R außer den Radien r und R noch die Temperatur und Zähigkeit des Trägergases. Die beiden letzteren Eigenschaften stecken bei [10] in der „Konstanten" W_0, wodurch $K(R,r)$ eine *dimensions*lose Größe darstellt.

Die Formel [10] lautet in Worten ausgedrückt:

Die Zahl der Teilchen vom Radius r, die pro Zeiteinheit an ein Teilchen vom Radius R herandiffundieren, ist proportional der Anzahl $n(r,t)\,dr$ der r-Teilchen im Kubikzentimeter zur Zeit t und proportional dem Wert der Koagulationsfunktion $K(R,r)$.

Es soll jetzt noch einiges über die Eigenschaften der Koagulationsfunktion $K(r,R)$ gesagt werden.

Physikalisch kann man die Koagulationsfunktion bis auf den konstanten Faktor $\frac{16\pi}{W_0} = \frac{6\pi\eta}{kT}$ als das Produkt aus der Summe der Diffusionskoeffizienten und der Summe der Teilchenradien der stoßenden Partner deuten. Ersetzt an die Diffusionskoeffizienten durch die entsprechenden Beweglichkeiten, dann lautet der konstante Faktor nunmehr $\frac{16\pi kT}{W_0} = 6\pi\eta$.

Mathematisch lassen sich zwei Eigenschaften der Koagulationsfunktion sofort ablesen.

1. $K(R,r) = K(r,R)$, d. h. die Koagulationsfunktion ist symmetrisch in bezug auf die Vertauschung der Variablen.

2. Der kleinste Wert für K ist $K = 4$. Dieser Wert wird für $R \to \infty$ und $r \to \infty$ (d. h. praktisch $R \gg 0{,}1\ \mu$ und $r \gg 0{,}1\ \mu$, dann fällt nämlich die beweglichkeitserhöhende *Cunninghams*che Korrektur fort) und $R = r$ erreicht, wie man sofort aus

$$K(R,r) = \left(\frac{1}{R}+\frac{1}{r}\right)(R+r) = \frac{(R+r)^2}{Rr} = \frac{(1+R/r)^2}{R/r}$$

ersieht. Jede Abweichung vom Radienverhältnis $R/r = 1$ ergibt für K einen größeren Wert als 4. Die Tab. 1 soll eine Vorstellung vom Verlauf der K-Funktion vermitteln:

Tabelle 1

Die Koagulationsfunktion $K(R,r)$ für einige Wertpaare R, r

$R[\mu]$	0,001	0,01	0,1	1,0
0,001	535,6	1488,3	13526	134036
0,01	1488,3	56	156,1	1414,1
0,1	13526	156,2	8,45	24,46
1,0	134036	1414,1	24,46	4,4

Aus der Tabelle kann man z. B. entnehmen, daß bei gleich vielen Teilchen von $R = 1\ \mu$ und $r = 0{,}001\ \mu$ im Kubikzentimeter die Anzahl der sekundlichen Zusammenstöße zwischen einem 1 μ-Teilchen und einem 0,001 μ-Teilchen 134036 : 4,4 = 31000fach größer ist als zwischen zwei 1 μ Teilchen untereinander.

Multipliziert man nun noch die Formel [10] mit $n(R,t)$, d. h. der Anzahl der R-Teilchen zur Zeit t im cm², dann erhält man die Anzahl der R-Teilchen, die durch Zusammenstöße mit r-Teilchen pro Zeiteinheit verschwinden und umgekehrt, bzw. die Bildungsgeschwindigkeit für Aggregate, die aus einem R und einem r-Teilchen bestehen. Diese Zahl ist:

$$\frac{W_0}{4}K(R,r)\,n(r,t)\,n(R,t)\,dr\,dR\,^2). \quad [11]$$

Damit wäre der erste Schritt für die Berechnung der Kornverteilungen getan.

2. *Die Grundgleichung für die durch Koagulation hervorgerufene zeitliche Veränderung der Kornverteilung von Aerosolen*

Es soll nunmehr die Gleichung aufgestellt werden, welche die zeitliche Veränderung der Kornverteilung von Aerosolen infolge der Koagulation wiedergibt.

[2]) In der Endformel [11] sind die zeitweise unterdrückten Differentiale dR und dr wieder mitgeschrieben worden, um Irrtümer beim Übergang zum nächsten Schritt auszuschließen.

Dabei wird angenommen, daß das Aerosol aus kugelförmigen Teilchen besteht, die bei einem Zusammenstoß untereinander wieder ein kugelförmiges Teilchen ergeben. Diese Annahme ist bei aus Flüssigkeitströpfchen bestehenden Aerosolen exakt, bei Aerosolen aus festen Teilchen mehr oder weniger statistisch erfüllt. Dabei ist zu beachten, daß Aerosole aus festen, wasserlöslichen Substanzen unter Umständen schon bei mittleren Feuchtigkeitswerten in der Tröpfchenphase vorliegen können (z. B. Kochsalzkristalle bei 76,3% und $CaCl_2$-Teilchen bei 35% relativer Luftfeuchte).

Bei der Aufstellung der Kornverteilungsgrundgleichung geht man so vor, daß man zunächst eine Kornfraktion r bis $r + dr$ ins Auge faßt (siehe Abb. 4) und sich überlegt, wieviel Teilchen dn in der Zeit dt neu hinzukommen und wieviel Teilchen dn aus dieser Kornfraktion verschwinden.

Die *Vermehrung* der r-Teilchen geschieht, indem zwei Teilchen mit den Radien ϱ und ϱ' zusammenstoßen, deren Volumen zusammen das Volumen eines Teilchens vom Radius r ergeben, d. h. es muß sein $\varrho^3 + \varrho'^3 = r^3$ oder

$$\varrho' = \sqrt[3]{r^3 - \varrho^3}\,. \qquad [12]$$

Dabei läuft ϱ vom Wert $\varrho = 0$ bis zu einem Maximalwert $\varrho = \varrho' = \varrho_{max}$ für Teilchen vom Radius ϱ_{max}, die bei einem Zusammenstoß untereinander ein Teilchen vom Radius r ergeben:

$$\varrho^3 + \varrho'^3 = 2\,\varrho_{max}^3 = r^3$$

oder

$$\varrho_{max} = \frac{r}{\sqrt[3]{2}}\,. \qquad [13]$$

Für die Berechnung der Anzahl dn der so neugebildeten Teilchen im Intervall von r bis $r + dr$ und in der Zeit dt wird die Formel [11] herangezogen. In ihr braucht nur r durch ϱ und R durch $\varrho' = \sqrt[3]{r^3 - \varrho^3}$ ersetzt zu werden. Um über ϱ zu integrieren, muß noch das Differential $d\varrho'$ gemäß [12] durch

$$d\varrho' = \frac{r^2}{\left(\sqrt[3]{r^3 - \varrho^3}\right)^2}\,dr$$

ersetzt werden. Die Vermehrung dn der r-Teilchen ist deshalb:

$$dn\,dr = \frac{W_0}{4}\int_{\varrho=0}^{\varrho=\frac{r}{\sqrt[3]{2}}} k\left(\sqrt[3]{r^3-\varrho^3}, \varrho\right)\cdot n(\varrho,t)\,n\left(\sqrt[3]{r^3-\varrho^3}, t\right)\cdot \frac{r^2}{\left(\sqrt[3]{r^3-\varrho^3}\right)^2}\,d\varrho\cdot dr\,dt\,.$$

Eine *Verminderung* der r-Teilchen erfolgt dadurch, daß jedes r-Teilchen, welches mit irgendeinem Teilchen beliebigen Durchmessers zusammenstößt, aus der Kornfraktion r verschwindet. In der Formel [11] muß deshalb nach dem Ersetzen von r durch ϱ und R durch r noch von $\varrho = 0$ bis $\varrho = \infty$ integriert werden. Die Verminderung der r-Teilchen ist damit:

$$dn\,dr = -\frac{W_0}{4}\,n(r,t)\,dr\int_{\varrho=0}^{\varrho=\infty} k(r,\varrho)\,n(\varrho,t)\,d\varrho\cdot dt\,.$$

Die Addition der beiden eben gewonnenen Ausdrücke ergibt als Fundamentalgleichung für die Änderung von Aerosolkornverteilungen infolge Aggregation folgende Integro-Differentialgleichung:

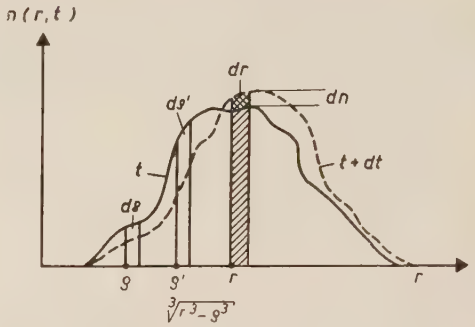


Abb. 4. Zur Aufstellung der Grundgleichung für die zeitliche Änderung der Kornverteilung eines Aerosols

$$\frac{\partial n(r,t)}{\partial t} = \frac{W_0}{4}\left\{\int_{\varrho=0}^{\varrho=\frac{r}{\sqrt[3]{2}}} k\left(\sqrt[3]{r^3-\varrho^3}, \varrho\right)\cdot n(\varrho,t)\,n\left(\sqrt[3]{r^3-\varrho^3}, t\right)\frac{r^2}{\left(\sqrt[3]{r^3-\varrho^3}\right)^2}\,d\varrho - n(r,t)\int_{\varrho=0}^{\varrho=\infty} k(r,\varrho)\,n(\varrho,t)\,d\varrho\right\}. \qquad [14]$$

Diese überaus wichtige Gleichung hat wohl *Müller* (4) in seiner Arbeit erstmalig aufgestellt. Allerdings fehlt bei *Müller* noch der Faktor $\frac{r^2}{\left(\sqrt[3]{r^3-\varrho^3}\right)^2}$ im ersten Integral, so daß *Müllers* Gleichung unvollständig ist. Im Handbook on Aerosols (6) wird die Fundamentalgleichung auf Seite 70 dann richtig angegeben und als Autor *Goldmann* (7) genannt.

Mathematisch wäre zum 1. Integral der Gleichung [14] noch folgendes zu sagen: Statt von $\varrho = 0$ bis $\varrho = \frac{r}{\sqrt[3]{2}}$ kann auch von $\varrho = \frac{r}{\sqrt[3]{2}}$ bis $\varrho = r$ integriert werden, bzw. von $\varrho = 0$ bis $\varrho = r$, wenn man den Wert des Integrals anschließend halbiert. Die letzte Integration von $\varrho = 0$ bis $\varrho = r$ kann sogar bis $\varrho = \infty$ weitergeführt werden, da für negative Werte von ϱ' stets $n(\varrho', t) \equiv 0$ ist und das Integral deshalb seinen Wert beibehält. Da auch *Müller* in seiner Arbeit als Integralgrenzen $\varrho = 0$ und $\varrho = r$ bzw. $\varrho = \infty$ benutzt, ist der Einfluß des fehlenden Faktors stärker spürbar, als wenn nur von $\varrho = 0$ bis $\varrho = \frac{r}{\sqrt[3]{2}}$ integriert worden wäre, was für numerische Rechnungen günstiger ist. Der fehlende Faktor $\frac{r^2}{\left(\sqrt[3]{r^3-\varrho^3}\right)^2}$ läuft dann nämlich von 1 (für $\varrho = 0$) bis $\left(\sqrt[3]{2}\right)^2 = 1{,}587$ $\left(\text{für } \varrho = \frac{r}{\sqrt[3]{2}}\right)$. Im ersten Integral kann das r^2 als konstanter Faktor natürlich vor das Integral gezogen werden.

3. Über die Lösung der Fundamentalgleichung für den Aggregationsverlauf von Aerosolen

Bei der Berechnung der Kornverteilungen für ein Aerosol wird im allgemeinen folgendes Problem vorliegen:

Gegeben ist eine Kornverteilung $n(r, 0)$ als *Anfangswertkurve* zur Zeit $t = 0$, und mittels der Fundamentalgleichung [14] sowie der Formel [9] für die Werte der Funktion $K(\varrho', \varrho)$ sollen die Kornverteilungen $n(r, t)$ für jede beliebig vorgegebene Zeit t berechnet werden. Die komplizierte Form der Integro-Differentialgleichung läßt aber vermuten, daß man exakte, analytische Lösungen kaum finden wird. Man wird deshalb am besten versuchen, die Gleichung numerisch mit Hilfe von Näherungsverfahren zu lösen. Um die dabei anfallende umfangreiche Rechenarbeit zu bewältigen, ist die Verwendung elektronischer Rechenmaschinen eine Notwendigkeit. Das von uns gewählte Beispiel wurde deshalb auf dem Magnettrommelrechner IBM 650 durchgerechnet (siehe Abb. 5). Als Anfangskornverteilung für die Zeit $t = 0$ wurde die experimentell ermittelte Kornverteilung eines von uns hergestellten Kochsalz-Kondensationsaerosols benutzt. Das Maximum der Kornverteilung, d. h. die häufigste Korngröße liegt bei 0,04 μ Durchmesser. Teilchendurchmesser größer als 0,08 μ sind anfänglich nicht kleiner als 0,005 μ zu keiner Zeit vorhanden. Schon 3,18 sec genügen, um die eingezeichnete Kornverteilungsänderung zu erhalten. Nach etwa $1^1/_2$ Minuten ist der Wert $n(r)$ der häufigsten Kornfraktion nur noch halb so groß wie anfänglich, und nach 18,32 Minuten gilt die letztere der eingezeichneten Verteilungskurven. Die Gesamtteilchenzahl $N(t)$, welche durch das Integral

$$N(t) = \int_{\varrho=0}^{\varrho=\infty} n(\varrho, t)\, d\varrho \qquad [15]$$

gegeben ist, sinkt innerhalb dieser 18,32 Minuten von anfänglich 3,88 Millionen Teilchen pro cm³ auf 401000 Teilchen pro cm³. Die Kornverteilung endet nicht mehr wie anfänglich bei 0,08 μ Teilchendurchmesser, sondern bei 0,13 μ Durchmesser. Durch Zusammenstöße haben sich also viele größere Teilchen gebildet.

Weiterhin wurde die relative Streulichtintensität $S(t)$ als Funktion der Zeit t berechnet, wobei das *Rayleigh*sche Streuungsgesetz zu Grunde gelegt wurde. Der Ausdruck für $S(t)$ lautet dann:

$$S(t) = \int_{\varrho\ 0}^{\varrho=\infty} n(\varrho, t)\, \varrho^6\, d\varrho\,.$$

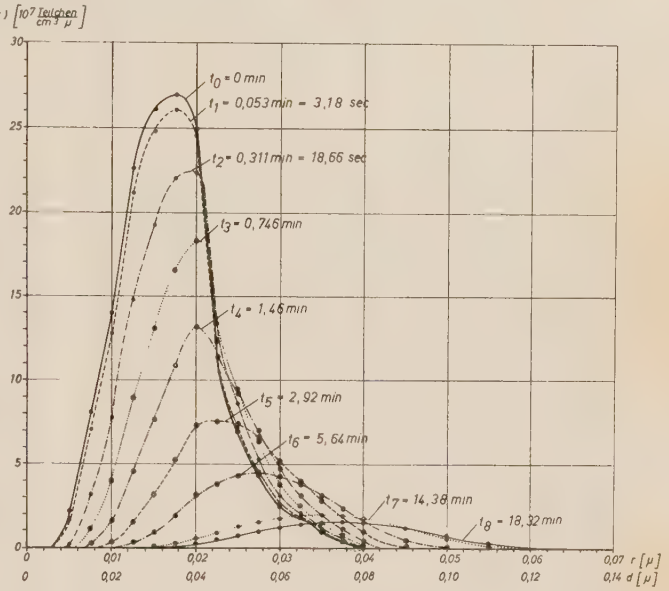


Abb. 5. Die mittels eines elektronischen Rechenautomaten berechneten zeitlichen Änderungen der Kornverteilung eines Aerosols

Nach den Berechnungen steigt die Streulichtintensität innerhalb der genannten Koagulationszeit von 18,32 Minuten auf den 6,62fachen Wert an. Dieser Wert stimmt gut mit unserer experimentellen Messung am gleichen Aerosol überein.

Zusammenfassung

In dieser Arbeit wird zunächst darauf hingewiesen, wie stark die physikalischen und chemischen Eigenschaften eines Aerosols von der Kornverteilung abhängen. Bei feinteiligen Aerosolen wird sich die Kornverteilung bei genügender Teilchenzahl pro cm³ im allgemeinen zeitlich so schnell ändern, daß eine *experimentelle* Ermittlung der Kornverteilung als Funktion der Zeit auf größte experimentelle Schwierigkeiten stößt. Es wird deshalb gezeigt, daß man mit nur *einer* Messung auskommen kann, wenn man mit Hilfe dieser Ausgangskornverteilung die zeitlichen Änderungen der Kornverteilung nach der Theorie von *Smoluchowski* berechnet. Für ein Beispiel wurden die recht umfangreichen Rechnungen zur Lösung der auftretenden Integro-Differentialgleichung mittels einer elektronischen Rechenmaschine durchgeführt.

Schrifttum

1) *v. Smoluchowski, M.*, Phys. Z. **17**, 557 585 (1916).
2) *v. Smoluchowski, M.*, Z. phys. Chem. **92**, 129–168 (1918).
3) *Müller, H.*, Kolloid-Z. **38**, 1–2 (1926).
4) *Müller, H.*, Kolloid-Beih. **27**, 223–250 (1928).
5) *Müller, H.*, Kolloid-Beih. **26**, 257–211 (1928).
6) Handbook on Aerosols. Atomic Energy Commission (Washington 1950).
7) *Goldman, D. E.*, (Unveröffentlichter Bericht),

Aus dem Waschwissenschaftlichen Laboratorium der Firma Henkel & Cie, Düsseldorf

Über die energetische Wechselwirkung zwischen Textilfasern und Pigmentschmutz beim Waschprozeß. Teil II

Von H. Lange

Mit 5 Abbildungen

(Eingegangen am 23. November 1957)

Im Teil I dieser Arbeit (9) war der Einfluß des Grenzflächenpotentials und der Elektrolytkonzentration c auf die Wechselwirkungsenergie V zwischen einer Textilfaser und einem Schmutzpigmentteilchen in einer Waschmittellösung als Funktion des Abstandes x modellmäßig berechnet worden, wobei V als die Summe der durch die Wechselwirkung der elektrischen Doppelschichten bedingten Abstoßungsenergie V_R und der *v. d. Waals*schen Anziehungsenergie V_A definiert wurde. Es soll jetzt die Frage behandelt werden, in welcher Beziehung die so erhaltenen V, x-Kurven zu dem waschtechnischen Verhalten eines Systems aus Textilfasern, Schmutzpigmenten und Waschflotte stehen.

Zunächst sei das Aufziehen von Pigmentteilchen, die in der Flotte dispergiert sind, auf die Faser betrachtet. Wenn die Potentialkurve ein Maximum aufweist, müssen die Teilchen, um mit der Faseroberfläche in Berührung zu kommen, die Energieschwelle V_m überschreiten (Abb. 1). Die Geschwindigkeit des Aufziehens, ausgedrückt durch die Zahl Z der Teilchen, die pro cm² Faseroberfläche und sec die Energieschwelle überwinden und mit der Faser in Berührung kommen, wird daher um so kleiner sein, je größer V ist. Bei dem Modell Platte-Kugel ist, wie aus den Kurven in Abb. 5–8 (Teil I) hervorgeht, V_m um so größer und daher Z um so keiner, je höher das Potential und je geringer die Elektrolytkonzentration ist. Man kann erwarten, daß die Verminderung von Z dann erheblich wird, wenn V_m um ein Vielfaches größer ist als die durchschnittliche thermische Energie kT eines Teilchens pro Freiheitsgrad.

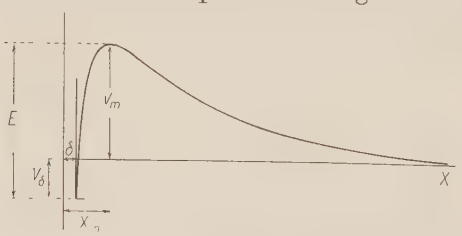


Abb. 1. Schematische Darstellung des Potentialmaximums V_m und -minimums V_δ

Will man die Theorie der Geschwindigkeit des Aufziehens quantitativ betrachten, so darf man allerdings nicht von der Annahme ausgehen, daß ein Teilchen, welches sich zu einem bestimmten Zeitpunkt mit einer kinetischen Energie, die gleich oder größer als V_m ist, auf die Faser zu bewegt, auch die Energieschwelle V_m überschreiten könne. Die Verhältnisse liegen hier ähnlich wie bei der Theorie der langsamen Koagulation. Wie von *Verwey* und *Overbeek* (11) (S. 164) näher erläutert wird, behält ein in einem bestimmten Augenblick mit einem genügend hohen Energiebetrag ausgestattetes Teilchen diese Energie wegen der Stöße mit den umgebenden Flüssigkeitsmolekülen nur für eine sehr kurze Zeit, die im allgemeinen viel kleiner ist als die Zeit, die notwendig ist, um eine Entfernung von der Größenordnung der Dicke der elektrischen Doppelschicht zu durchschreiten. Die Theorie der Koagulationsgeschwindigkeit wird daher zu einem Diffusionsproblem. Für die schnelle, d. h. durch keine Energieschwelle gehemmte Koagulation hat *v. Smoluchowski* (10) die zugehörige Theorie entwickelt. Auf die langsame Koagulation ist sie von *Fuchs* (6) und von *Derjagin* (2) erweitert worden. Aus dieser Theorie geht hervor, daß die Potentialschwelle die Koagulationsgeschwindigkeit von kugelförmigen Partikeln mit dem Radius a um einen Faktor W verzögert, der durch

$$W = 2a \int_0^\infty \frac{e^{V/kT}}{(x+2a)^2}\, dx \qquad [1]$$

gegeben ist. Die Koagulation erfolgt demnach bei gegebener Teilchengröße um so langsamer, je höher die V, x-Kurve verläuft, je größer also das Potential ψ_0 und je kleiner die Elektrolytkonzentration c ist.

Beim *Aufziehen von Pigmentteilchen auf Textilfasern* haben wir es allerdings nicht mit einer Koagulation im eigentlichen Sinne zu tun, da hier nicht das gegenseitige Anhaften der Teilchen maßgebend ist, sondern das Anhaften der Teilchen an einer als eben zu betrachtenden Wand. *v. Smoluchowski* hält

zwar einen solchen Prozeß, den er als „Adagulation" bezeichnet, für einen der Koagulation entsprechenden eindimensionalen Vorgang. Wenn auch alle sonstigen Voraussetzungen bei der Koagulation und der Adagulation die gleichen sind, so ist doch wegen der für die beiden Vorgänge verschiedenen Geometrie keine vollständige Übereinstimmung der Gesetzmäßigkeiten zu erwarten. Insbesondere ist anzunehmen, daß der Verzögerungsfaktor W für die durch eine Potentialschwelle gehemmte Adagulation durch eine Gleichung gegeben sein wird, die der Gl. [1] zwar ähnlich, aber nicht mit ihr identisch ist. Eine analoge für die Adagulation gültige Gleichung müßte vielmehr neu abgeleitet werden. Soweit man nur den Einfluß der Faktoren betrachtet, welche die V, x-Kurve bestimmen – insbesondere des Potentials, der Elektrolytkonzentration und der Wertigkeit der Ionen, dürften indessen keine Bedenken bestehen, die Ergebnisse der Theorie der langsamen Koagulation qualitativ auf die Adagulation zu übertragen. Demnach ist also zu erwarten, daß das Aufziehen der Schmutzteilchen auf die Faser um so mehr verzögert wird, je größer ψ_0 und je kleiner c ist.

Schwieriger ist eine Diskussion des Einflusses der V, x-Kurve auf das *Ablösen von anhaftendem Schmutz*, also auf den eigentlichen Waschprozeß. *Durham* (4) nimmt an, daß die Potentialschwelle V_m, die das Aufziehen der Pigmentteilchen auf die Faser hemmt, zugleich auch deren Ablösung behindert, da die Potentialschwelle ja bei der Ablösung ebenfalls überschritten werden müsse. Aus diesem Grunde sei Leichtigkeit der Schmutzablösung unverträglich mit Stabilität gegen Wiederaufziehen des Schmutzes. Die folgenden Ausführungen zeigen, daß diese Anschauung nicht allgemein zutreffen kann.

Wir setzen zunächst als einfachsten Fall voraus, daß das Pigmentteilchen – entsprechend dem *Modell zweier paralleler Platten* – anfänglich mit einer ebenen Fläche unmittelbar an der Faser hafte, und daß in die Berührungszone noch keine Flüssigkeitsschicht und daher auch keine elektrischen Doppelschichten eingedrungen seien. Die potentionelle Energie des Teilchens ist in diesem Zustand nur durch die *v. d. Waals-London*sche Anziehung und die *Born*sche Abstoßung bestimmt. Der Gesamtvorgang der Ablösung eines solchen Pigmentteilchens – angefangen von dem soeben gekennzeichneten Ausgangszustand bis zur Überschreitung der Potentialschwelle – kann aus als zwei Teilvorgängen zusammengesetzt betrachtet werden. Der eine besteht aus dem ersten Eindringen einer Flüssigkeitsschicht zwischen Faser und Pigment. Die Dicke der dünnsten Flüssigkeitsschicht, die existieren kann, sei als δ bezeichnet. Die Energiebilanz dieses Teilvorganges schließt die freien Grenzflächenenergien Faser-Flotte und Pigment-Flotte mit ein; diese Größen enthalten neben anderen Energiearten auch die freie Energie der elektrischen Doppelschichten. Der geschilderte Teilvorgang ist als eine Umnetzung anzusprechen; er ist von der Benetzung im üblichen textilistischen Sinne, welche nur in der Ausfüllung der vorher mit Luft erfüllten Zwischenräume durch die Flotte besteht, zu unterscheiden. Der zweite Teilvorgang ist die vollständige Entfernung des Pigmentteilchens unter Überwindung der Energieschwelle E (Abb. 1).

Von dem Einfluß der elektrischen Doppelschichten auf die freie Energie des Gesamtvorganges der Entfernung eines Pigmentteilchens von der Faser sowie auf die freie Energie der beiden Teilvorgänge können wir uns folgendes Bild machen (s. Abb. 2): Die nach der vollständigen Entfernung an den ursprünglichen Berührungsflächen gebildeten Doppelschichten, die keine Wechselwirkung mehr aufeinander ausüben, haben eine freie Energie F_∞ pro cm². Der Wert von F_∞ ist immer negativ (s. *Verwey* und *Overbeek*, l. c., Gl. [36], S. 78). Die für die Entfernung aufzuwendende Arbeit ist also kleiner, als wenn keine Doppelschichten vorhanden wären, und zwar pro cm² ursprünglicher Berührungsfläche um den Betrag $-2\,F_\infty$. In dem durch den Abstand δ gekennzeichneten Zwischenzustand hat die freie Energie der Doppelschicht F_δ wegen der Wechselwirkung einen kleineren negativen Wert. Die elektrische Abstoßungsenergie $V_{R\delta}$ ist durch die Differenz zwischen F_∞ und F_δ bestimmt nach

$$V_{R\delta} = 2\,(F_\delta - F_\infty)\,.$$

Demnach erhält jeder der beiden Teilvorgänge einen Anteil an dem gesamten elektrisch bedingten Energiegewinn $-2\,F_\infty$, und

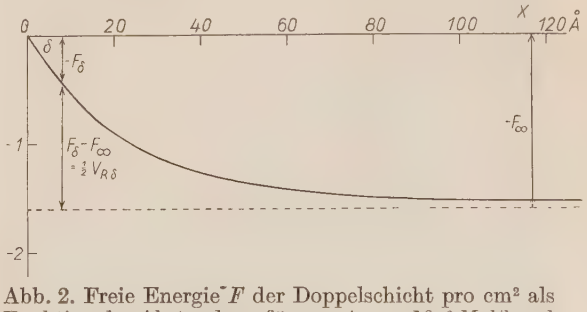


Abb. 2. Freie Energie F der Doppelschicht pro cm² als Funktion des Abstandes x für $z = 4$, $c = 10^{-2}$ Mol/l und einwertige Ionen

zwar fällt auf den ersten Teilvorgang — $2\,F_\delta$ und auf den zweiten $V_{R\,\delta}$.

Für den zweiten Teilvorgang ist jedoch vor allem die Höhe der in Abb. 1 gekennzeichneten Energieschwelle E von Interesse. Hierfür sind zwei entgegengesetzt gerichtete Einflüsse zu berücksichtigen. Wie aus Abb. 2 (Teil I) ersichtlich, nimmt V_R mit steigendem Potential ψ_0 bzw. z um so mehr zu, je kleiner x ist. Daher ist im Abstand δ ein stärkerer Anstieg zu erwarten als im Abstand des Maximums x_m. Andererseits wird x_m mit steigendem z kleiner, so daß sich V_m stärker erhöht, als wenn x_m konstant bliebe. Im allgemeinen

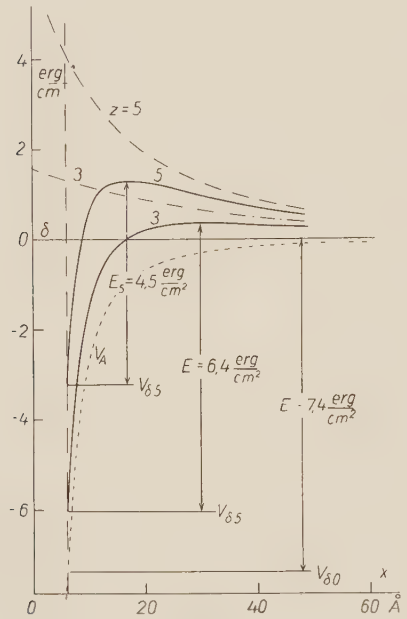


Abb. 3. Höhen der Potentialschwellen E_0, E_3 und E_5 für $z = 0$, $z = 3$ und $z = 5$ bei zwei parallelen Platten mit $c = 10^{-2}$ Mol/l

wird jedoch der zuerst genannte Einfluß überwiegen, so daß $E = V_m - V_\delta$ mit zunehmendem Potential z kleiner wird. Als Beispiel mögen die in Abb. 3 dargestellten Kurven dienen, aus denen hervorgeht, daß unter den hier willkürlich gewählten Bedingungen, nämlich $\delta = 6$ Å, $c = 10^{-2}$ Mol/l, tatsächlich E bei steigendem z kleiner wird. Eine Zunahme des Grenzflächenpotentials wird sich also günstig auf die Ablösung der Pigmentteilchen auswirken. Das gilt erst recht bei Mitberücksichtigung der *Stern*-Schicht, weil dann ψ_0 mit kleiner werdendem Abstand zunimmt. Man kann leicht nachprüfen, daß dieses Ergebnis nicht etwa durch die Willkür bei der Auswahl eines bestimmten Wertes für δ bedingt ist.

Die Abhängigkeit der Energieschwelle E von der Elektrolytkonzentration bei konstantem Potential wird in Abb. 4 an einem Beispiel gezeigt. Es resultiert eine Verminderung von E mit zunehmender Konzentration. Demnach ist zu erwarten, daß bei gegebenem Potential z eine hohe Elektrolytkonzentration günstig für die Schmutzablösung ist.

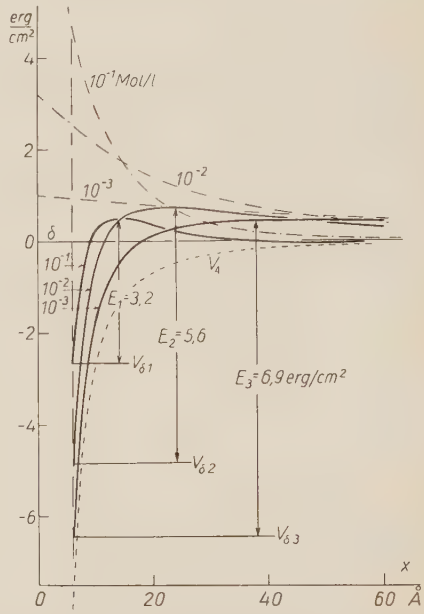


Abb. 4. Höhen der Potentialschwellen E_1, E_2 und E_3 für $c = 10^{-1}$, $c = 10^{-2}$ und $c = 10^{-3}$ Mol/l bei zwei parallelen Platten mit $z = 4$

Dabei ist jedoch zu berücksichtigen, daß bei einer bestimmten Waschmittellösung durch Zugabe eines neutralen Elektroyten auch eine Änderung von z hervorgerufen wird, und zwar im allgemeinen eine Verminderung.

Beim Modell *Platte-Kugel* ist das Verhalten der V_R, x-Kurven im Hinblick auf ihre Abhängigkeit von Grenzflächenpotential bei konstanter Konzentration ganz ähnlich wie beim Modell paralleler Platten, wie durch Vergleich von Abb. 2 und Abb. 5 (Teil I) zu erkennen ist. Dies führt zu der – durch quantitative Auswertung der Kurven leicht zu bestätigenden – Annahme, daß auch hier E mit zunehmendem Potential kleiner wird.

Mit steigender Elektrolytkonzentration nimmt E auch beim Modell Platte-Kugel ab, wie man z. B. aus Abb. 5 ablesen kann. Auch in dieser Hinsicht ist also das Verhalten ebenso wie bei parallelen Platten. Ein Unterschied zwischen den beiden Modellen besteht jedoch darin, daß V_δ bei parallelen Platten mit steigender Elektrolytkonzentration c zu-

nimmt (Abb. 4), bei Platte und Kugel jedoch kleiner wird (Abb. 5). Außerdem nimmt beim Modell Platte-Kugel mit steigendem c auch die Höhe von V_m stark ab, so daß hier steigendes c bei konstantem z zwar ebenso wie bei

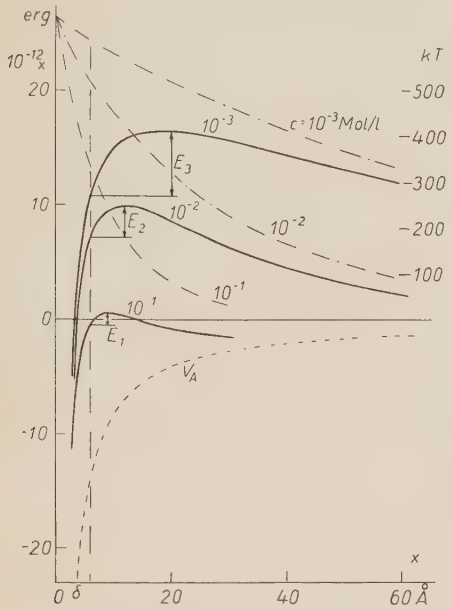


Abb. 5. Höhen der Potentialschwellen E_1, E_2 und E_3 bei $c = 10^{-1}$, $c = 10^{-2}$ und $c = 10^{-3}$ Mol/l für eine Platte und eine Kugel vom Durchmesser $2a = 10^{-5}$ cm mit $z = 4$

parallelen Platten die Ablösung der Pigmentteilchen begünstigen wird, aber – im Gegensatz zu letzterem Modell – auch das Wiederaufziehen der Pigmentteilchen auf die Faser erleichtert.

Wie bereits im Teil I erwähnt, läßt sich der Unterschied in der Verschiebung der V_R, x-Kurven für Platte und Kugel einerseits, für zwei parallele Platten andererseits bei Änderung der Elektrolytkonzentration c qualitativ so verstehen, daß beim System Platte-Kugel im Falle der Berührung eine Erhöhung von c in der unmittelbaren Nähe der Berührungsstelle zwar eine erhöhte Abstoßung bewirkt, diese aber mit zunehmendem Abstand von der Berührungsstelle um so schneller abfällt. Auf Grund dieser Vorstellung kann man annehmen, daß das Verhalten von Pigmentteilchen, die infolge einer unregelmäßigen Gestalt oder einer rauhen Oberfläche die Faser nur an einigen Punkten unmittelbar berühren können, dem Modell Platte-Kugel näherkommt als dem Modell paralleler Platten. Weiterhin ist es wahrscheinlich, daß bei solchen Pigmentteilchen die Abgrenzung zwischen den beiden vorhin erläuterten Teilvorgängen des Waschprozesses etwas verwischt wird, da an einem Teilchen gleichzeitig Bereiche unmittelbarer Berührung und solche Zonen, wo schon ein Flüssigkeitsfilm eingedrungen ist, bestehen können.

Unter Zusammenfassung der bisherigen Ergebnisse kann festgestellt werden, daß der Einfluß der elektrischen Abstoßung, der in V_R zum Ausdruck kommt, sich nicht nur bei V_m, sondern auch bei V_δ bemerkbar macht und daher außer beim Aufziehen der Pigmentteilchen auch bei deren Entfernung von der Faser eine wichtige Rolle spielt. Daher dürften auch die von *Durham* (4) gegen die Veröffentlichungen von *Götte* (7) sowie von *Kling* und *Lange* (8) erhobenen Einwände nicht zutreffen. Die genannten Autoren sind nämlich nicht, wie *Durham* annimmt, von der Voraussetzung ausgegangen, daß die elektrische Abstoßung auch bei kleinen Entfernungen vorherrschend sei, sondern haben nur angenommen, daß sie überhaupt vorhanden ist und neben anderen Wechselwirkungskräften eine Rolle spielt, die für den Waschvorgang mitbestimmend ist – eine Vorstellung, die in dieser Arbeit näher begründet und präzisiert wird.

Es sei ergänzt, daß der Einfluß der Elektrolytkonzentration c sich nicht auf eine Änderung der V_R, x-Kurven bei konstantem z beschränkt, sondern daß auch das Grenzflächenpotential z selbst durch c beeinflußt wird. Bei gegebener Grenzflächenladungsdichte σ wird z mit zunehmendem c kleiner. Andererseits kann bei ionogenen Waschmitteln durch Zusatz von Elektrolyten die Adsorption und infolgedessen σ und daher auch z erhöht werden. Eine solche Wirkung ist insbesondere bei ionogenen Stoffen mit verhältnismäßig kleiner hydrophober Gruppe, die ohne Elektrolytzusatz nur schwach adsorbiert werden, zu erwarten.

Bis jetzt wurde durchweg vorausgesetzt, daß das Grenzflächenpotential ψ_0 an der Faser und an den Schmutzteilchen gleich groß sei. Das wird jedoch im allgemeinen nicht genau zutreffen. Man könnte zunächst geneigt sein zu vermuten, daß bei beiderseitig verschiedenen Potentialen ψ_{01} und ψ_{02} gleichen Vorzeichens die elektrische Wechselwirkung ebenso groß sei, als ob die Potentiale gleich wären und irgend einen zwischen ψ_{01} und ψ_{02} liegenden Wert hätten. So rechnet zum Beispiel *Durham* (5) mit den geometrischen Mitteln aus ψ_{01} und ψ_{02}. Neuere theoretische Behandlungen des Problems, wie sie von *Derjagin* (3) und von *Bierman* (1) durchgeführt worden

sind, zeigen jedoch, daß diese Annahme nicht allgemein zutrifft.

Die Ergebnisse beider Autoren stimmen darin überein, daß unter bestimmten Bedingungen die elektrische Abstoßungskraft unterhalb eines gewissen Abstandes x_0 in eine Anziehungskraft übergeht. Auf die V_R, x-Kurven – also die Kurven für den elektrischen Anteil an V – übertragen bedeutet dies, daß die Kurve bei x_0 ein Maximum hat und unterhalb x_0 mit kleiner werdendem Abstand x abfällt. Aus der Theorie von *Derjagin* geht hervor, daß die Entfernung x_0 bei gegebener Elektrolytkonzentration um so kleiner ist, je geringer die Differenz zwischen ψ_{01} und ψ_{02} und je größer der Absolutwert von ψ_{01} bzw. ψ_{02} ist. Bei gegebenen ψ_{01} und ψ_{02} ist x_0 um so kleiner, je größer die Elektrolytkonzentration ist. Die Möglichkeit, daß ψ_{01} und ψ_{02} sich bei zunehmender Wechselwirkung der Doppelschichten ändern, wird in dieser Theorie nicht in Betracht gezogen. *Bierman* führt jedoch Gründe dafür an, daß mit abnehmendem Abstand x die Potentiale ψ_{01} und ψ_{02} nicht konstant bleiben können, sondern sich einander annähern müssen. Er kommt zu dem Schluß, daß die Abstoßung nur dann in eine Anziehung übergehen kann, wenn für das Substrat bezüglich der Konzentration der potentialbestimmenden Ionen ein isoelektrischer Punkt existiert – ein Fall, der für den Waschvorgang höchstens bei Anwendung kationaktiver Waschmittel von Bedeutung sein dürfte. Da die beiden Theorien sich bezüglich der Bedingungen, unter denen die Anstoßung in eine Anziehung übergeht, widersprechen, soll hier nicht näher auf die Bedeutung der ungleichen Grenzflächenpotentiale eingegangen werden. Es sei hier nur vermerkt, daß im Falle der Gültigkeit der *Derjagin*schen Theorie ein Waschmittel – von nichtelektrischen Effekten abgesehen – nicht nur dadurch zur Ablösung des Schmutzes beitragen könnte, daß es durch Adsorption die Potentiale erhöht, sondern auch dadurch, daß es die Potentiale an der Faser und am Schmutz einander angleicht – ein Effekt, der durchaus möglich ist, wenn an beiden Seiten die Adsorption der Sättigung und damit der gleichen Ladungsdichte entspricht.

Zum Schluß sollen noch die bei den kleinsten Entfernungen vorliegenden Verhältnisse sowie die sich daraus ergebenden Einschränkungen der vorliegenden Theorie kurz gestreift werden. Wie schon anfangs erwähnt wurde, sind die V_R, x-Kurven nach der *Gouy-Chapman*-Theorie unter der Voraussetzung berechnet, daß die Grenzflächenladung als homogen über die Grenzfläche verteilt angesehen wird. Die Tatsache, daß sie in Wirklichkeit aus einzelnen geladenen Zentren besteht, dürfte bei größeren Entfernungen praktisch keine Rolle spielen, jedoch ist anzunehmen, daß die berechneten V_R, x-Kurven bei sehr kleinen Abständen einer Korrektur bedürfen.

Bei sehr großer Annäherung von Faser und Pigmentteilchen entsteht weiter die Frage nach der genauen Lokalisierung der Anfangs- und Endpunkte für die Bestimmung von x. Da V_R durch die Wechselwirkung der diffusen Ionenschichten bedingt wird, sind bei der V_R, x-Kurve die Grenzen nicht an die eigentlichen Oberflächen von Faser und Pigment zu legen, sondern an die Oberflächen der *Stern*-Schichten.

Auch die V_A, x-Kurven – also die Kurven für die *v. d. Waals*sche Anziehungsenergie – dürften bei sehr kleinen Abständen schwer zu bestimmen sein. Die Anwendung der Gleichungen [2] und [9] aus Teil I setzt nämlich voraus, daß zwischen Faser und Flotte sowie zwischen Pigmentteilchen und Flotte scharfe Grenzen existieren, welche homogene Medien voneinander trennen. Das ist aber bei den hier betrachteten Systemen sicher nicht der Fall. Denkt man sich die Anfangspunkte für x auch bei den V_A, x-Kurven an die Oberflächen der *Stern*-Schichten gelegt, so gelangt man, wenn man vom Innern der Lösung ausgeht, beim Überschreiten dieser Anfangspunkte nicht sofort in die Faser oder in das Pigmentteilchen, sondern zuerst in die *Stern*-Schicht, dann in die hydratisierten Kopfenden der adsorbierten Waschmittelmoleküle, weiter zu deren Kohlenwasserstoffketten und dann erst in die Faser oder in das Pigmentteilchen. Man durchschreitet also mehrere Zonen mit verschiedenen Werten für die Konstanten der *v. d. Waals-London*schen Anziehung. Dabei ist anzunehmen, daß die Konstanten für die hydratisierten Schichten, also die *Stern*-Schicht und die aus den hydrophilen Enden der Waschmittelmoleküle bestehenden Schicht, ähnliche Werte haben wie für die wäßrige Flotte. Daraus ist zu schließen, daß V_A bei sehr kleinen x nicht so groß ist, als wenn ein unmittelbarer Übergang zwischen Faser und Flotte bestände. Es ist anzunehmen, daß auch dieser Punkt für die Theorie der Wirkung von Waschmitteln zu berücksichtigen ist. Jedoch müssen nähere Betrachtungen hierüber gesonderten Ausführungen vorbehalten bleiben.

Zusammenfassung

Die Folgerungen, die sich aus dem Verlauf der im Teil I besprochenen Kurven der Wechselwirkungsenergie V zwischen einer Textilfaser und einem Schmutzpigmentteilchen in einer Waschmittellösung als Funktion des Abstandes x für das Ablösen von Pigmentschmutz, der an der Faser haftet, sowie für das Aufziehen von Pigmentteilchen aus der Waschflotte auf die Faser ergeben, werden diskutiert. Das Aufziehen wird um so mehr verzögert, je höher das Maximum V_m in der V, x-Kurve ist. Das Ablösen anhaftender Pigmentteilchen geht um so leichter vor sich, je kleiner die Differenz E zwischen diesem Maximum und dem Maximum der potentiellen Energie bei größter Annäherung ist.

Durch eine Erhöhung des elektrischen Grenzflächenpotentials ψ_0 bei konstanter Elektrolytkonzentration c wird E vermindert und daher die Schmutzablösung begünstigt. Wird c bei konstantem ψ_0 erhöht, so wird ebenfalls E herabgesetzt. Dabei kann jedoch je nach der geometrischen Beschaffenheit der Schmutzteilchen gleichzeitig auch V_m verkleinert werden, so daß dann mit der Schmutzablösung auch das Wiederaufziehen des Schmutzes erleichtert wird. Hinsichtlich des Einflusses von c auf den Wascheffekt muß außerdem berücksichtigt werden, daß durch Zugabe eines gewöhnlichen Salzes zu einer Waschflotte auch eine Veränderung von ψ_0 herbeigeführt wird, und zwar im allgemeinen eine Erniedrigung.

Abschließend werden die Folgerungen diskutiert, die zu erwarten sind, wenn die Potentiale ψ_0 an der Faser und am Pigment ungleich sind, ebenso die Einschränkungen, die sich aus den bei kürzesten Abständen vorliegenden Verhältnissen für die Gültigkeit der Theorie ergeben.

Schrifttum

1) *Bierman, A.*, Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. **41**, 245 (1955); J. Colloid Sci. **10**, 231 (1955).
2) *Derjagin, B. W.*, Trans. Faraday Soc. **36**, 203 (1940).
3) *Derjagin, B. W.*, Discuss. Faraday Soc. **18**, 85 (1954).
4) *Durham, K.*, J. Appl. Chem. **6**, 153 (1956).
5) *Durham, K.*, Proc. IInd Internat. Congress of Surface Activity, Preprints **1**, CG 452 (London 1957).
6) *Fuchs, N.*, Z. Physik **89**, 736 (1934).
7) *Götte, E. K.*, J. Colloid Sci. **4**, 459 (1949).
8) *Kling, W.* u. *H. Lange*, Kolloid-Z. **127**, 19 (1952).
9) *Lange, H.*, Kolloid-Z. **145**, 103 (1957).
10) *v. Smoluchowski, M.*, Z. physik. Chem. **92**, 129 (1918).
11) *Verwey, E. J. W.* und *J. Th. G. Overbeek*, Theory of the Stability of Lyophobic Colloids (New York 1948).

Aus der Abteilung für Elektronenoptik der Fa. Carl Zeiss, Oberkochem

Über Veränderungen von Seifenpartikeln bei Ultrabeschallung*)

Von H. Mahl

Mit 7 Abbildungen in 9 Einzeldarstellungen

(Eingegangen am 5. Oktober 1957)

Bei der elektronenmikroskopischen Abbildung von Eintrocknungsrückständen aus kolloidalen Seifenlösungen treten zwei grundsätzlich verschiedene Partikelformen auf. Entweder entstehen plättchenförmige Partikel (Abb. 1) oder fadenförmige Partikel[1]) (Abb. 2). Die Ausbildung der einen oder

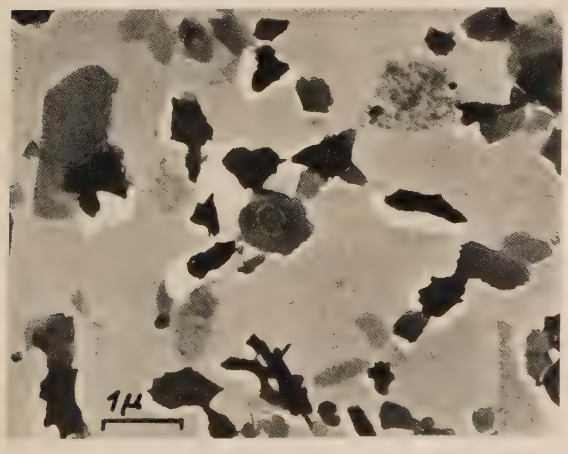


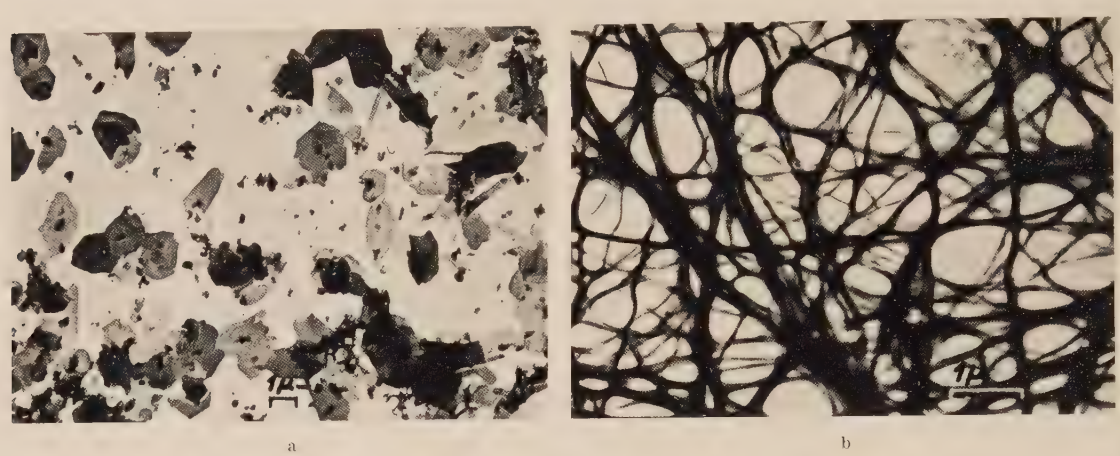
Abb. 1. Plättchenförmige Partikel aus 0,5%iger wäßriger Na-Laurat-Lösung. Tropfenpräparat. Vergr. 10000:1

Abb. 2. Fibrilläre Partikel aus 2%iger Na-Laurat-Lösung. Tropfenpräparat. Vergr. 10000:1

*) Vorgetragen auf der 7. Tagung der Deutschen Gesellschaft für Elektronenmikroskopie, Darmstadt, September 1957.

[1]) Vgl. z. B. *W. Kling* und *H. Mahl*, Fette, Seifen, Anstrichmittel **57**, 643 (1955).

anderen Partikelform kann durch die Konzentration der Seifenlösung oder durch Änderung des p_H-Wertes beeinflußt werden[2]) (Abb. 3). Letzten Endes ist hierfür die mehr oder weniger starke Dissoziation der Seifenlösung für die Ausbildung der einen oder anderen Form der Seifenpartikel verantwortlich.



a b

Abb. 3. Eintrocknungsrückstände von 1/100 m Na-Palmitat-Lösung. – a) aus neutraler Lösung. Vergr. 3000:1 b) aus alkalischer Lösung. Vergr. 9000:1

Nach *Thiele*[2]) läßt sich der Mechanismus dieser Gestaltsänderung dadurch erklären, daß durch starke Dissoziation das Verhältnis von der *van der Waals*schen Anziehungskraft, die hauptsächlich zwischen den Paraffinketten wirkt, zugunsten der *Coulomb*schen Abstoßungskräfte der COOH-Gruppen verschoben wird. In neutralen Lösungen stehen die Seifenmoleküle in dichter Packung nebeneinander. Wächst durch starke Dissoziation die *Coulomb*sche Abstoßung der COOH-Gruppen, dann entfernen sich diese etwas voneinander, während die Paraffinketten versuchen, beieinander zu bleiben. Dies veranlaßt eine Umwandlung der Plättchen in Fibrillen.

Da die Seifenpartikel verhältnismäßig labile Gebilde sind, ist zu erwarten, daß durch Ultrabeschallung eine mehr oder weniger starke Veränderung bzw. Zerstörung der einzelnen Partikel eintritt. Dies interessiert besonders auch im Hinblick auf eine in der Elektronenmikroskopie vielfach angewendete Methode, bei der zur Vermeidung von Partikelagglomerationen die Objektsuspension im Ultraschallfeld zerstäubt wird und die kleinen Suspensionströpfchen dann mit dem Objektträger aufgefangen werden [*Kehler* u. a.[3])]. Wie zu erwarten, treten bei der Anwendung dieser Methode zur Präparation der Seifenlösungen mehr oder weniger starke Partikelzerreißungen auf. Zerstäubt man eine Seifenlösung im Ultraschallfeld, die als Tropfenpräparat plättchenförmige Partikel zeigt, dann beobachtet man im zerstäubten Präparat meist ebenfalls plättchenförmige oder fransenförmige Bruchstücke (Abb. 4). Bei Seifenlösungen, die als Tropfenpräparat faden-förmige Gebilde zeigen, gibt das Ultraschall-zerstäubte Präparat ebenfalls Fibrillen, wenn auch sehr viel kürzere und dünnere Fibrillen (Abb. 5). Über diesen Befund hinaus wurde aber gelegentlich auch noch eine andere Gestaltsänderung beobachtet, die nicht so ohne weiteres zu erklären ist.

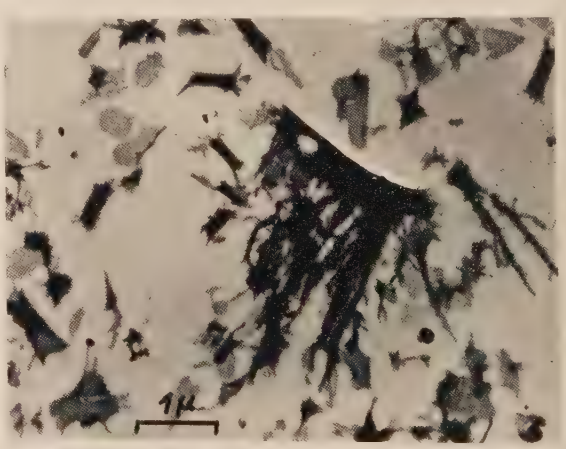


Abb. 4. Na-Laurat-Partikel von 0,5%iger Lösung nach Ultrazerstäubung. Vergr. 10000:1 (vgl. mit Abb. 1)

[2]) *H. Thiele*, Kolloid-Z. **125**, 31 (1952).

[3]) *H. Kehle*, *A. Koch* und *K. Tesser*, Z. wiss. Mikr. **62**, 521 (1955/56).

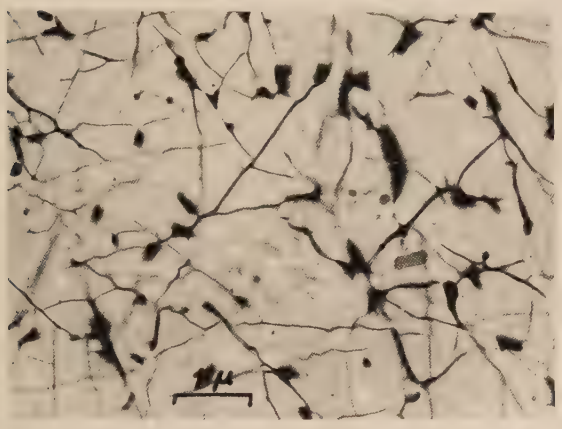


Abb. 5. Na-Laurat-Partikel von 2%iger Lösung nach Ultrazerstäubung. Vergr. 10000:1 (vgl. mit Abb. 2)

Bei der Ultraschallzerstäubung von Seifenlösungen mit plättchenförmigen Teilchen wurden gelegentlich Partikel beobachtet, die zwar ihre äußere Kristallform beibehalten haben, im Inneren aber auffibrilliert erscheinen. Bei dem in Abb. 6 wiedergegebenen Kristallplättchen erkennt man deutlich in seinem Inneren Fibrillen, die drei bevorzugte Richtungen aufweisen, die offensichtlich mit kristallographischen Orientierungen des Seifenkristalls zusammenhängen. Diese Art der Gestaltsänderung wurde häufiger beobachtet, wenn die Seifenlösung vor der Präparation 1 bis 2 Minuten mit 1 MHz beschallt wurde (Abb. 7). Sie traten dann auch in einem normalen Tropfenpräparat auf, was beweist, daß die in der neutralen kolloidalen Seifenlösung

Abb. 6. Durch Ultraschallzerstäubung (3 MHz) auffibrilliertes plättchenförmiges Na-Laurat-Partikel. Vergr. 12000

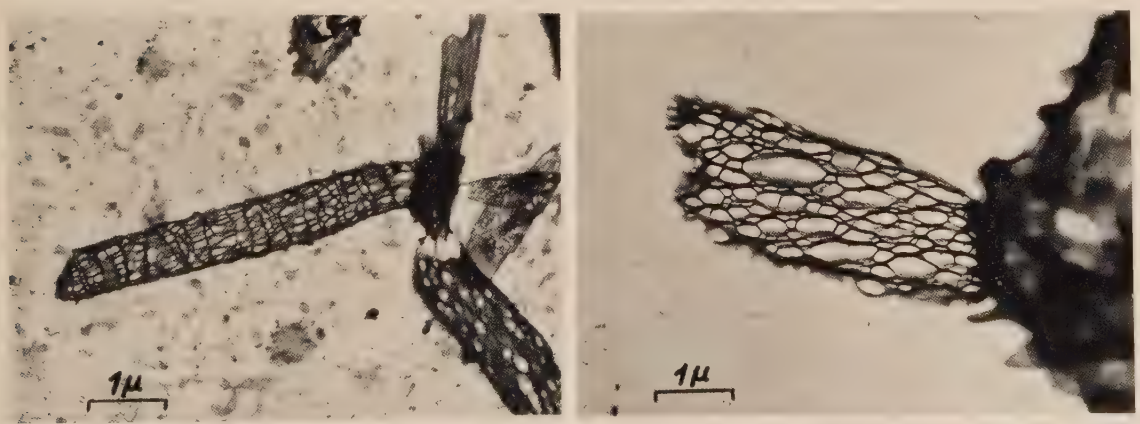


Abb. 7. Durch Ultrabeschallung einer kolloidalen Na-Palmitat-Lösung (1/10%ig, 2 Std. alt) entstandene Auffibrillierung von plättchenförmigen Partikeln. Tropfenpräparat. Vergr. 10000:1

entstandene Auffibrillierung so beständig ist, daß sie auch während der Eintrocknung auf dem Objektträger keine Rückbildung in Plättchen erleidet.

Der Befund der Umwandlung von plättchenförmigen Partikeln in fibrilläre durch Ultrabeschallung ist insofern noch besonders bemerkenswert, als trotz der Auffibrillierung durch die Ultrabeschallung immer die äußere Form der Kristallplättchen erhalten geblieben ist. Dies weist darauf hin, daß für die Randbezirke der plättchenförmigen Seifenkristalle ein anderes Bauprinzip vorliegen muß als im Kristallinneren. Es scheint eine Art Saum vorzuliegen, der gegen die Ultrabeschallung widerstandsfähiger ist als die Molekülanordnung im Kristallinneren. Es ist möglich, daß dieser Befund einen Weg eröffnet, um tiefere Einblicke in den inneren Aufbau der Seifenkristalle zu gewinnen.

Die vorliegende Untersuchung wurde mit Unterstützung der Arbeitsgemeinschaft für Elektronenoptik durchgeführt, wofür bestens gedankt sei.

Zusammenfassung

Bei der Ultrabeschallung von kolloidalen Seifenlösungen treten neben zu erwartenden Partikelzerreißungen auch Gestaltsänderungen derart auf, daß plättchenförmige Partikel unter Beibehaltung ihrer äußeren Begrenzung im Inneren auffibrilliert werden. Die Lage der entstehenden Fibrillen scheint im Zusammenhang mit bestimmten kristallographischen Orientierungen zu stehen.

From the Koninklijke Shell-Laboratorium, Amsterdam (Holland)

Stability of Emulsions of Water in Mineral Oils Containing Asphaltenes

By M. van der Waarden

With 3 figures and 6 tables

(Received August 31, 1957)

Introduction

The stability of water-in-oil emulsions is controlled by a third component, accumulated in the interface between water droplet and oil medium. This layer of the third constituent around the droplet may prevent sticking together or coalescence of the water droplets. It may be built-up by separate solid particles or by a monolayer or multilayer of molecules adsorbed from one of the two liquid phases.

A layer of solid particles which prevents coalescence of the water droplets in a water-in-oil emulsion can be built up if the solid particles are wetted by both liquid phases, but more easily by the oil phase (1–4). Sticking together of the water droplets can in this case only be prevented if the solid particles do not flocculate in the oil phase in the absence of water. Prevention of coalescence of water droplets with an adsorbed monolayer or multilayer of molecules may also be ascribed to insufficient wettability of the outside of the layer by liquid of the droplet (5). In order also to prevent agglomeration of the water droplets in oil, the interfacial layers moreover have to exert a mutually repulsive force, which may be of an electric nature or of an entropic nature.

The build-up of an interfacial layer of molecules is attended with a lowering of the interfacial tension between the oil and the water phase. In several cases the interfacial layer possesses a high viscosity and in some cases even rigidity. However, these properties as such cannot be held responsible for stability of the water-in-oil emulsions, neither for prevention of agglomeration, nor for prevention of coalescence (5). Mainly they are indications for the presence of an adsorbed layer.

Briggs (3) pointed out that accumulation of solid particles in the oil-water interface, and therefore stability of emulsions, can be promoted or destroyed by addition of weakly flocculating agents and peptizers respectively for the solid particles. Also, strong indications have been obtained that the stability of emulsions of water in mineral oils containing residual components is controlled by the state of dispersion of the asphaltenes in the oil phase (6); this would point to asphaltenes as potential stabilizers of water-in-oil emulsions.

The work to be described here aimed at further elucidation of the part played by asphaltenes and resins in the stability of water-in-oil emulsions.

Asphaltenes are by definition the products which precipitate from crude mineral oils or residual oils by dilution with low molecular weight aliphatic hydrocarbons or ethers (7, 8,

9). They are mixtures of components with relatively high molecular weight and with a strongly aromatic character, soluble in aromatic solvents, carbon tetrachloride and carbon disulphide. As a rule the asphaltenes as such are not soluble in the distillate part of the crude or residual oil, but they dissolve when associated with so-called resins (10); resins are asphaltene-like components which are moreover soluble in aliphatic hydrocarbons.

Experimental

Materials. Asphaltenes I were separated from a mineral oil distillation residue by dilution with 50 volumes of I.P. spirit (an aromatic-free mineral oil distillate with boiling range 60 to 80°C); asphaltenes Ia form a precipitated fraction from asphaltenes I obtained by dissolving them in benzene and precipitating part of them by I.P. spirit. Asphaltenes II were similarly separated from a thermally cracked residue; asphaltenes IIa were obtained from asphaltenes II as Ia from I. Immediately after preparation the asphaltenes were dissolved in a kerex (an aromatic kerosene extract, acid-free and treated with active earth) and diluted to a concentration of 1% by weight.

A residual resin was obtained from a butane-precipitated asphaltic bitumen. This bitumen was dissolved in two volumes of benzene and the asphaltenes were precipitated by dilution with 100 volumes of I.P. spirit. The remaining clear solution yielded the resins after removal of the solvents.

The solvents for asphaltenes were mixtures of a kerex and an aromatic-free kerosene. The kerex has a high and the kerosene a low solvent power for asphaltenes.

Some oil-soluble interfacially active products were used, viz.

Sodium and calcium petroleum sulfonates, oil- and salt-free mixtures derived from a petroleum sulfonic acid mixture with an average equivalent weight of 450, and mainly consisting of alkylbenzene-naphthene sulfonic acids;

Calcium alkyl salicylate, a mixture of salicylates with 1 or 2 alkyl chains containing 14 to 18 carbon atoms;

Component A, a calcium salt of a phenate type additive;

Component B, a surface active anti-rusting additive;

Blown rapeseed oil.

Emulsification. Pyrex tubes of equal dimensions (diameter 2.1 cm, height 18 cm) were treated with bichromate sulphuric acid and then dried. 10 ml of the oil phase were pipetted into the dry tube, the walls being entirely wetted by the oil. After subsequent addition of 10 ml of the water phase the tube was sealed with a cork coated with tin foil. The tube was placed in a rocking device and shaken under conditions adapted to the system investigated, viz. at a frequency of 200/min. and stroke length 8 cm during 15 min. for solutions of asphaltenes I and Ia in kerex-kerosene mixtures, and at a frequency of 150/min. and stroke length 8 cm during 5 min. for solutions of asphaltenes II and IIa. The contents of the tubes were then at once poured into calibrated tubes (scale division 0.2 ml) and for a short time the after-runnings were collected. No oil was lost, but some small drops of water remained adhering to the walls of the original tubes. After keeping the tubes for various periods at room temperature separation between the oil and emulsion or water layer was observed, which is easy to do in the dark solutions with the aid of appropriate illumination. After some time, when no further separation occurred, the amount of water separated was taken as a measure of the stability of the emulsion.

The state of dispersion of the asphaltenes in the oil phase was determined by light transmission. Parts of the 1% solutions of asphaltenes in kerex were diluted with 9 volumes of mixtures of kerex and aromatic-free kerosene by first adding the required amount of kerex and then gradually stirring in the kerosene. The 0.1% dispersions were heated to 80°C, cooled and left at room temperature overnight. They were then centrifuged for 20 minutes with an acceleration of 300 g (at meniscus) to 600 g (at the bottom). The relative light transmissions T (wave length 420mμ) of the supernatant liquids were measured in a 0.85 mm cell with reference to that of the medium. Increasing T-values correspond with increasing amounts of flocculated asphaltenes.

Interfacial rheology was investigated with the torsion oscillation method. A glass disc, the upper surface of which was suspended from a steel wire, was caused to oscillate in its own plane by twisting a wire once. The amplitude α of the oscillation decreases in every successive oscillation by the damping effect of the liquid and of the interfacial layer adhering to the disc. By comparison of the decrease in amplitude in tests with and without interfacially active material an impression is gained of the influence of the components involved on the flow properties of the interfacial layer. In cases where a third component increased the damping, the effect increases with the age of the interface. As this time effect was very low after one hour, the results obtained with interfaces one hour old were used and expressed as

$$d = \frac{(\log \alpha_0 - \log \alpha_6)}{(\log \alpha_0 - \log \alpha_6)_{\text{blank}}},$$

where α_0 is the original amplitude of oscillation and α_6 that after six oscillations. If the third component influences the rheological properties of the interface, $d > 1$; higher d-values mean higher internal frictions of the interfacial layers.

Asphaltenes as Water-in-Oil Stabilizers

The 1% wt. solutions of asphaltenes I and II in kerex were diluted as described before with the amounts of kerex and kerosene required to obtain 0.1% dispersions in solvents of varying solvent power. The plots representing light transmission T of the centrifuged dispersions as a function of kerosene content of the solvent (fig. 1) show breaks indicating incipient flocculation of asphaltenes. The breaks are at 60 and 20% vol. kerosene in the solvent for asphaltenes I and II respectively.

The non-centrifuged dispersions were emulsified with an equal volume of distilled water. The amounts of water separated from the emulsions after 24 hours are recorded in table 1; experiments with the residual oils instead of their isolated asphaltenes are in-

cluded, the asphaltene concentration in the oil phase being the same. The results show that isolated asphaltenes I and II stabilize

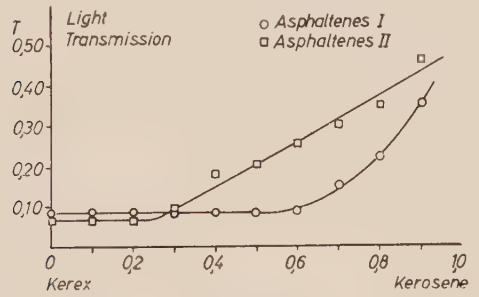


Fig. 1. Relative Light Transmission T of 0.1% Asphaltene Dispersions in Kerosene-Kerex Mixtures after Centrifugation

water-in-oil emulsions when the oil phase contains more than 50 and more than 20% vol. kerosene. These are about the same conditions for the presence of flocculated asphaltenes. It can therefore be concluded that asphaltenes only stabilize water-in-oil emulsions if they are near or above the point of incipient flocculation (4).

If the residual oils are used, stable-water-in-oil emulsions can be made if the oil phase contains more than 55 and more than 30% vol. kerosene. Higher kerosene contents are therefore needed in these cases, where besides the asphaltenes also resins are present. In order to fortify the effect of resins a number of experiments were carried out with 0.1% isolated asphaltenes Ia and IIa, 0.5% resins and combinations of 0.1% asphaltenes and 0.5% resins. It is shown in table 2 that the stabilizing effect of asphaltenes is strongly decreased by resins in the region of kerosene contents where the asphaltenes just started their stabilizing effect. As was shown in earlier work (11) resins increase the solubility of asphaltenes in hydrocarbons. The results therefore show that bringing the asphaltenes in a better dissolved condition with the aid of resins decreases their stabilizing power, just as in the first mentioned case (table 1) where the solvent power was increased by higher kerex concentrations.

Addition of asphaltenes of better solubility in the oil-phase to an asphaltene dispersion will have a similar effect as addition of resins.

Influence of Interfacially Active Compounds

0.1% dispersions of asphaltenes I and II in a kerosene-kerex mixture of 8:2 volume ratio and containing interfacially active compounds were prepared as described before. The additives were previously dissolved in the dilution mixture. Without the additiv-

Table 1

Influence of Composition of Hydrocarbon Medium on Water Separation from Water-In-Oil Emulsions Stabilized with Asphaltenes (10 ml Water + 10 ml Oil Phase)

Parts by Vol. of Kerosene in Kerosene-Kerex Solvent	ml of Water Separated after 24 Hours when the Oil Phase Contains: 0.1% Asphaltenes I		0.1% Asphaltenes II	
	Isolated	As Residual Oil	Isolated	As Residual Oil
0.2	8	8.5 (9)*)	10	8 (9)
0.3	9	6 (9)	4	9 (9)
0.4	8	7 (9)	2	1 (7.5)
0.5	5.5	7.5 (9)	1	2 (2)
0.6	1.5	2 (3)	0	– (1)
0.7	1	2 (2)	0.5	2 (0)
0.8	0	0 (0.5)	0	1 (0)
0.9	0.5	0.5 (0)	0	1 (0.5)

*) Between brackets: the water separation if 3% NaCl solutions are substituted for distilled water.

Table 2

Influence of Resins on the Separation of Water from Water-In-Oil Emulsions Stabilized with Asphaltenes (10 ml Water + 10 ml Oil Phase)

Parts by Vol. of Kerosene in Kerosene-Kerex Solvent	ml of Water Separated after 24 Hours when the Oil Phase Contains: 0.5% Resins	0.1% Asph. Ia	0.1% Asph. Ia + 0.5% Resins	0.1% Asph. IIa	0.1% Asph. IIa + 0.5% Resins
0.2	9	3	8	5	8.5
0.4	9	1	4	0.5	8
0.6	8	0	1	0	1
0.8	4.5	0	0	0	0

es, the asphaltenes were partly flocculated, according to fig. 1, and they stabilized water-in-oil emulsions according to table 1. The influence of six additives on flocculation of the asphaltenes in the kerosene-kerex mixture as well as on the stability of the corresponding water-in-oil emulsions was determined. Fig. 2 shows the influence of additive

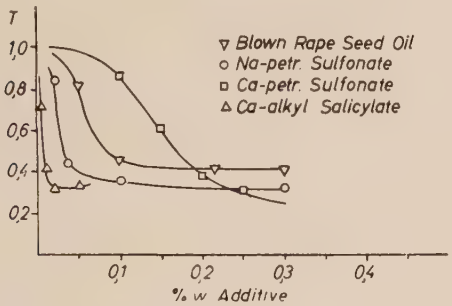


Fig. 2. The Influence of Additive on Relative Light Transmission T (after Centrifugation) of 0.1% Asphaltenes I Dispersions in a Kerosene-Kerex Mixture 8:2

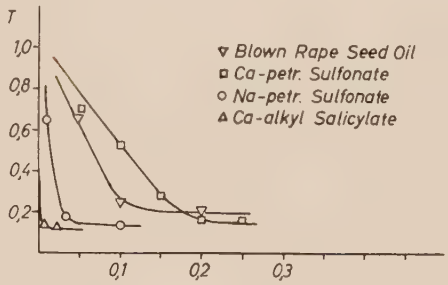


Fig. 3. The Influence of Additive on Relative Light Transmission T (after Centrifugation) of 0.1% Asphaltenes II Dispersions in a Kerosene-Kerex Mixture 8:2

concentration on light transmission of the centrifuged dispersions of asphaltenes I and asphaltenes II. The additives prove to be able to deflocculate the asphaltenes in the hydrocarbon phase. However, their activity in this respect is quite different as follows from their minimum concentrations at minimum light transmission (= maximum deflocculation), recorded in table 3. The sequence of activity is nearly equal for the two asphaltenes, but the more intensively flocculated asphaltenes II are more susceptible for deflocculation by most of the additives.

The same additives may also decrease the stability of emulsions of water in the non-centrifuged asphaltene dispersion in the kerosene-kerex phase; for the sake of brevity this will be indicated as demulsification. Demulsification as a function of additive concentration shows a maximum, except with sodium petroleum sulfonate where it increases to constant complete demulsification. The additive concentrations at maximum demulsification or at incipient constant demulsification are also recorded in table 3. It appears that increasing deflocculating power of the additives does not go together with increasing demulsifying power, or that stronger deflocculation of asphaltenes does not always lead to better demulsification in contrast to the influence of aromaticity and of resins previously described.

This discrepancy can be ascribed to a competition between asphaltene-hydrocarbon interface and water-hydrocarbon interface with regard to adsorption of additives. Moreover, the additives themselves except sodium petroleum sulfonate are able to stabilize emulsions of water in kerosene-kerex in the absence of asphaltenes. Therefore the twofold activities of the additives are

1. Adsorption on the flocculated asphaltenes at the water-oil interface, which leads to deflocculation of the asphaltenes and dispersion of them into the oil phase. From this removal of the asphaltenes from the water-oil interface follows demulsification.

Table 3

Demulsification of Asphaltene-Stabilized Water-in-Oil Emulsions and Deflocculation of Asphaltenes by Additives. 10 ml Water + 10 ml Oil Phase (Kerosene-Kerex Mixture 8:2)

Additive	Asphaltenes I				Asphaltenes II			
	% Wt Additive in Oil at		Water Separated		% Wt Additives in Oil at		Water Separated	
	Max.Deflocc.	Max.Demuls.	ml	Time h	Max.Deflocc.	Max.Demuls.	ml	Time h
Ca-petr. sulfonate	0.20	0.02	2	2	0.20	0.005	10	1/6
Blown rape seed oil	0.10	0.01	1	3	0.10	0.006	8	24
Na-petr. sulfonate	0.05	0.02	10	24	0.03	0.01	10	1/6
Component B	0.10	0.01	2	24	0.02	0.01	9	1/6
Component A	0.03	0.03	1	24	0.005	0.05	3.5	24
Ca-alkyl salicylate	0.01	> 0.03	0	24	0.005	0.01	5	24
No additive			0	24			0	24

2. Adsorption on the water-oil interface, attended with
   a) expulsion of asphaltenes from this interface and consequently demulsification, or
   b) expulsion of asphaltenes and then stabilization of the emulsion by the adsorbed additives.

Therefore the effect of additives on emulsions as described cannot be derived from the deflocculating power of the additives for asphaltenes in hydrocarbons. A combination of effect 1 with 2a leads to complete demulsification if the additive concentration is higher than a limiting value; this case is met with sodium petroleum sulfonate and with sodium detergents in general. E. g. a mixture of sodium alkyl sulphates was already known to be very effective as a demulsifier of emulsions in asphaltenes containing oils (12). Combinations of effects 1 and 2b lead to a maximum in demulsification as a function of additive concentration, as was found with all additives except the sodium sulfonate. The maximum demulsification depends on the ratio of effects 1 and 2. If asphaltenes are deflocculated or expelled partly from the oil-water interface before additive adsorption on this interface is considerable, the demulsification maximum will be high; if adsorption on the water-oil interface is strong before asphaltenes are deflocculated, demulsification is poor. Applying these conclusions to the data of table 3, it seems to be likely that adsorption of additives on asphaltenes I in the emulsion is much weaker than on asphaltenes II. This is consistent with the stronger activity of additives as deflocculants of asphaltenes II, shown in fig. 2.

Influence of Asphaltenes on the Rheology of the Water-Oil Interface

0.1% of asphaltenes I and II were dispersed in kerosene-kerex mixtures with varying ratios and therefore varying solvent power. The d-values of the interface between distilled water and these dispersions were determined; they are recorded in table 4. In the presence of asphaltenes I considerably increased d-values were found if the kerosene content of the oil phase was 60% or higher; the corresponding kerosene concentration in the presence of asphaltenes II was 20% or higher. Flocculation of the asphaltenes I and II occurs if the kerosene contents of the solvent are higher than 60 and 20%wt. respectively, and the corresponding emulsion stability increases sharply at kerosene concentrations larger than 50 and 20%. The results therefore show that if the asphaltenes are in a nearly flocculated or flocculated condition, they build up a layer in the oil-water interface, which obviously stabilizes water-in-oil emulsions. The asphaltene layers in stable emulsions show a strong coherency in these cases.

Addition of deflocculants for asphaltenes to asphaltene dispersions in kerosene-kerex mixtures in which part of the asphaltenes is in a flocculated condition, strongly reduces the high d-values of the oil-water interface. The deflocculants themselves did not increase the d-value of the interface between water and asphaltene free oil phases perceptibly. As is shown in table 5, addition of 0.01% of sodium or calcium petroleum sulfonates to the 0.1% asphaltene dispersions decreases the high d-value to nearly 1.0 if flocculated asphaltenes I are present and to 2 to 3 if flocculated asphaltenes II are present. The effect of 0.5% resins is about the same. Under similar conditions these additives possess a demulsifying power. These results therefore corroborate the previous conclusion that demulsification of emulsions of water in asphaltene containing oils is caused by removal of the asphaltenes from the interface.

An experiment reported by *Blakey* and *Lawrence* (13) shows a similar result: both interfacial viscosity or plasticity and emulsion stability of water — 1% „asphalt" solution in hexane were strongly decreased by addition of 2% cresol.

Table 4

d-Values of Interfaces in the Presence of Asphaltenes

Kerosene-Kerex Vol. Ratios	0—10	2—8	4—6	6—4	8—2
d in presence of Asphaltenes I	1.00	1.34	1.46	> 3.9	> 5.8
d in presence of Asphaltenes II	1.79	5.5	8.8	11.0	> 34
d in presence of Asphaltenes II		(4.1)*)	(5.7)	(7.0)	(23)

*) Between brackets: the d-values if 3% NaCl-solutions are used instead of distilled water.

Influence of Sodium Chloride and p_H of Water Phase

When 3%wt. of sodium chloride is added to the water phase, the water separation of unstable emulsions is more complete and in borderline cases stability is strongly reduced, as can be derived from table 1 for the cases where the asphaltenes were present as residual oils. Also the *d*-values of asphaltene containing water-oil interfaces are decreased by addition of 3%wt. of sodium chloride to the water phase (table 4 and 5). These facts might indicate that sodium chloride in the water phase counteracts to some extent the also emulsion stability is dependent on p_H and increases strongly at p_H-values lower than 6 and 2 respectively. The latter results show that there are conditions of high emulsion stability and low *d*-values (asphaltenes I, p_H of 1/6 molar phosphate buffer 3 to 6) and conditions of low emulsion stability and high *d*-values (asphaltenes II, p_H of 1/6 molar phosphate buffer 2 to 5).

Acknowledgement

The author is indebted to Mr. *E. Eisma* for advice on the subject of interfacial rheology and its measurements, and to the Management of the Koninklijke Shell-Laboratorium, Amsterdam, for permission to publish this work.

Table 5

d-Values in the Presence of Asphaltenes + Additives

Kerosene-Kerex Vol. Ratios		4—6	6—4	8—2
Asphaltenes I	No additive	1.46		> 5.8
	+ 0.01% Na-petr. sulfonate			1.15 (1.10)*)
	+ 0.01% Ca-petr. sulfonate			1.10 (1.02)
	+ 0.5% Resins	1.00		
Asphaltenes II	No additive	8.8	11.0 (7.0)	
	+ 0.01% Na-petr. sulfonate		2.3 (1.0)	
	+ 0.01% Ca-petr. sulfonate		3.4 (1.0)	
	+ 0.5% Resins	1.73		

*) Between brackets: the *d*-values if 3% NaCl solutions are used instead of distilled water.

Table 6

Influence of p_H on Emulsion Stability and *d*-Value (No Flocculated Asphaltenes Present)

p_H		1.7	2.0	3.0	4.0	5.0	6.0	7.0	8.0	9.0	10.0	Dist. Water
Asphaltenes I	ml Water Separated	1.5	0.5	0	1.5	2.5	5	7	7.5	7.5	7	8
	d	4.1	4.8	—	1.9	—	1.9	1.7	1.6	1.0	—	—
Asphaltenes II	ml Water Separated	4	7.5	8.5	9	9	10	10	10	10	10	10
	d	24	> 45	12	7.7	5.2	3.7	2.7	1.55	1.36	1.00	3.9

accumulation of nearly flocculated asphaltenes in the water-oil interface, maybe by decrease of the wettability of the asphaltenes by the water phase.

Decrease of the p_H of the water phase, buffered with 1/6 molar mixtures of ortho phosphoric acid and sodium ortho phosphate, below a certain value is attended with considerable increase of the *d*-value. If part of the asphaltenes is present in flocculated form this happens at p_H 7; however, emulsion stability was high over the whole p_H range of 1.7 to 10. If the asphaltenes were non-flocculated, but near the conditions of incipient flocculation, the *d*-values increased considerably below p_H 3 and 5 in the presence of asphaltenes I and II respectively. As is shown in table 6, under these conditions

Abstract

Emulsions of water in mineral oils are stable if the oil phase contains asphaltenes which are near the condition of incipient flocculation. This condition is determined by the composition of the oil phase and by the nature of the asphaltenes. High aromaticity of the oil phase and the presence of deflocculants prevent flocculation of asphaltenes; the deflocculants may be interfacially active agents or asphaltene-like compounds with better solubility in the oil phase. Conditions of incipient flocculation of asphaltenes correlate very well with a considerable increase of rheological resistance of the interface between the oil phase and distilled water, determined according to the torsion oscillation method. Stabilization of the water-in-oil emulsions is therefore caused by the build-up of a coherent layer of asphaltenes in the water-oil interface in these cases.

Deflocculants of asphaltenes in the oil phase destroy their stabilizing effect; however, the deflocculants themselves may stabilize the water-in-oil emulsions by adsorption on the water-oil interface and then the correlation between the condition of asphaltenes and emulsion stability does not hold, nor is the interfacial viscosity perceptibly increased. Under borderline conditions of emulsion stability a few percent of sodium chloride in the water phase counteracts the build-up of a stabilizing layer of asphaltenes in the water-oil interface and so do higher p_H values of a buffered water phase. At low p_H-values emulsion stability does not correlate with interfacial resistance. It can be concluded that asphaltenes stabilize water-in-oil emulsions if they accumulate on the water-oil interface. This interfacial layer may show a coherence, which is an indication of the presence of asphaltenes rather than a condition for stability of the emulsions.

Zusammenfassung

Mineralöl-Wasser-Emulsionen sind stabil, wenn sich in der Ölphase Asphaltene befinden, die nahe am Zustand der beginnenden Flockung sind. Dieser Zustand wird von der Zusammensetzung der Ölphase und von der Beschaffenheit der Asphaltene bedingt. Ein hoher Aromatengehalt sowie die Anwesenheit von Entflockungsmitteln verhindern die Flockung von Asphaltenen; die Entflockungsmittel können grenzflächenaktive Stoffe oder asphalten-ähnliche Verbindungen mit besserer Löslichkeit in der Ölphase sein. Zwischen den Bedingungen einer beginnenden Flockung und einer nach der Torsion-Oszillationsmethode bestimmten erheblichen Zunahme des rheologischen Widerstandes der Grenzfläche zwischen der Ölphase und destilliertem Wasser gibt es eine gute Korrelation. Stabilisierung der Wasser-in-Öl-Emulsionen wird daher in diesen Fällen vom Aufbau einer zusammenhängenden Asphaltenschicht in der Wasser-Öl-Grenzfläche verursacht. Auf die Asphaltene wirkende Entflockungsmittel in der Ölphase heben deren stabilisierenden Effekt auf; jedoch können die Entflockungsmittel selber die Wasser-in-Öl-Emulsionen stabilisieren, indem sie an der Wasser-Öl-Grenzfläche adsorbiert werden. Dann besteht die Korrespondenz zwischen dem Zustand der Asphaltene und der Stabilität der Emulsion nicht und die Grenzflächenviskosität nimmt auch nicht merklich zu. Wenn die Emulsionsstabilität einen Grenzwert erreicht, wird der Aufbau einer stabilisierenden Asphaltenschicht in der Wasser-Öl-Grenzfläche von einem geringen Prozentsatz an Natriumchlorid in der Wasserphase und auch von höheren p_H-Werten einer gepufferten Wasserphase verhindert. Bei niedrigen p_H-Werten gibt es keine Korrespondenz zwischen der Stabilität der Emulsion und dem Grenzflächenwiderstand. Es läßt sich folgern, daß Asphaltene Wasser-in-Öl-Emulsionen stabilisieren, wenn sie an der Wasser-Öl-Grenzfläche ansammeln. Diese Grenzschicht kann eine Kohärenz aufweisen, die vielmehr auf das Vorhandensein von Asphaltenen hindeutet als eine Bedingung für die Stabilität der Emulsion ist.

References

1) *Pickering, S. U.*, J. Chem. Soc. **91**, 2008 (1907).
2) *Schlaepfer, A. U. M.*, J. Chem. Soc. **113**, 522 (1918).
3) *Briggs, T. R.*, Ind. Eng. Chem. **13**, 1008 (1921).
4) *Minne, J. L., van der*, Chem. Weekblad **35**, 122, 125 (1938).
5) *Cockbain, E. G.*, and *T. S. McRoberts*, J. Colloid Sci. **8**, 440 (1953).
6) *Kerkvoort, W. J. van* and *A. J. J. Nieuwstad* (unpublished work).
7) *Pfeiffer, J. Ph.*, The properties of asphaltic bitumen with reference to its technical applications (Amsterdam 1950).
8) *Eilers, H.*, J. Phys. and Coll. Chem. **53**, 1195 (1949).
9) *Traxler, R. N.* and *J. W. Romberg*, Ind. Eng. Chem. **44**, 155 (1952).
10) *Sachanen, A. N.*, Conversion of Petroleum, p. 115, 571 (New York 1948).
11) *Kerkvoort, W. J. van, A. J. J. Nieuwstad* and *M. van der Waarden*, Le comportement des systèmes hydrocarbures-asphaltènes, VI^e Congrès International du Chauffage Industriel (Paris 1952).
12) *Lawrence, A. S. C.* and *W. Killner*, J. Inst. Petroleum **34**, 821 (1948).
13) *Blakey, B. C.* and *A. S. C. Lawrence*, J. Inst. Petroleum **40**, 203 (1954).

Aus dem Indonesischen Kautschukforschungsinstitut, Bogor, Indonesien

Mikroskopische Untersuchungen von Kautschukdispersionen in Bitumen

Von K. Nachtigall und Th. G. F. Schoon

Mit 26 Abbildungen in 29 Einzeldarstellungen und 1 Tabelle

(Eingegangen am 27. September 1957)

1. Kautschuk im Bitumen als kolloides System

Wie eine Literaturbetrachtung der letzten Jahre zeigt, gewinnt die Verwendung von Kautschukzusatz zu Bitumen im Straßenbau immer mehr an Bedeutung. Aus verschiedenen Diskussionen innerhalb des „International Rubber Research Board" geht hervor, daß noch verschiedene Fragen und Unstimmigkeiten bezüglich der Wirkungsweise des Kautschuks in Bitumen bestehen.

Besonders aus USA wird durch *J. R. Benson* (1) auf die Notwendigkeit einer genaueren Untersuchung der „Rubberized Asphalts" hingewiesen.

Dieser Autor formuliert die Hauptpunkte seines „New Concept for Rubberized Asphalts" wie folgt:

> Radical revision is necessary in methods of combining rubber materials into the asphalt before the important potential benefits can be fully realized.
>
> Tests and producers are needed by which rubberized asphalts may be specified, processed, tested and controlled to standards at least equal to those existing for the asphalt industry generally.

"Dispersion" is an ambigous word. This and other words need clarifying. The author sees great danger of misinterpretation of conclusions from many of the "test roads" built recently.

Truly rubberized asphalts are those in which rubber has been dispersed to the point of colloidal dispersion or molecular solution.

Such rubberized asphalts lend themselves to rigid specifications, controls – a fact of critical importance in this development.

A very small percentage of "Combined" rubber produces relatively large changes in some asphalt properties.

A test is proposed for toughness and tenacity, and practical levels of values given based on present knowledge.

Rubberized asphalt is seen to have particularly great potential benefits for seal coats and surface treatments.

Mikroskopische Untersuchungen an dem System liegen von verschiedenen Autoren vor. Die erste derartige uns bekannte Untersuchung führte *van Rooijen* (2) durch. Über die Präparationsmethode wird nichts Genaues berichtet. Die von ihm veröffentlichten Aufnahmen sind 36mal vergrößert. Als Kautschuk wurde Pulvatex verwendet, der bei 150° C innerhalb 1 Stunde in dem Bitumen 50/60 dispergiert wurde (5%). Penetrations- und Erweichungspunktmessungen zeigten, daß beim weiteren Erwärmen keine Änderungen mehr stattfanden. Die Pulvatex-Teilchen waren in kleinere Bruchstücke zerfallen und lagen nahezu in Kugelform vor. Der Durchmesser der sichtbaren Teilchen lag zwischen 20 und 200 μ.

Plaisier (3) zeigte an demselben System, Pulvatex und Bitumen 50/60, daß sich Penetrations- und Erweichungspunkt nicht ändern, wenn der mittlere Durchmesser der Kautschukteilchen auf 5 μ verkleinert wird. Die Aufnahme (240fache Vergrößerung) zeigt die Kautschukteilchen als Kügelchen, die teilweise fadenförmige Aggregate bilden (Drückstruktur). Über die Präpariermethode wurde nichts mitgeteilt.

Eine weitere Untersuchung, wieder mit dem gleichen Kautschuk (Pulvatex) bringt *van Rooijen* (4). Die mikrophotographische Aufnahme der 10%igen Dispersion in einem geblasenen Bitumen (Vergrößerung 140-mal) zeigt ausgesprochen fadenförmige Strukturen, die wahrscheinlich durch das Andrücken des Deckglases bedingt sind. Er konnte weiter zeigen, daß beim Erwärmen auf 235° C für höhere Kautschukgehalte eine Phasenumkehr des Systems eintritt, die mit Anomalien der Penetrations- und Erweichungspunktmessungen verbunden ist. Der Kautschuk bildet in diesem Fall die kontinuierliche Phase, in die das Restbitumen dispergiert ist.

Auf Grund seiner Untersuchungen kam er zu der Auffassung, daß der Kautschuk die niedermolekularen Maltene absorbiert und dadurch die Änderungen in den rheologischen Eigenschaften hervorruft. Die Quellung des Kautschuks beträgt nach seinen Messungen 500 bis 600% des Anfangvolumens für Bitumen 50/60. Bei hohem Ölgehalt des Bitumens und hoher Kautschukkonzentration tritt Phasenumkehr ein.

Eine weitere Untersuchung am System gemahlener Reifenkautschuk im Bitumen 180/200 publiziert *Ariano* (5). Seine Aufnahmen zeigen, daß das Kautschukpulver als solches sichtbar bleibt, solange die Temperatur unter 200° C liegt. Über 200° C wird die Mischung merkbar inhomogen. Nach unserer Auffassung handelt es sich hierbei um eine Koagulation der Asphaltene (6).

Lewis und *Welborn* (7) bringen mikroskopische Aufnahmen von Mealorub und synthetischen Kautschukpulvern in Bitumen. Die Vergrößerung beträgt 34mal linear. Der Kautschuk liegt als Wolke oder in Pulverform vor. Die Präparate wurden so hergestellt, daß man durch Erwärmen und Andrücken des Deckglases das Bitumen auf die erforderliche Dicke brachte.

Da aus der Literatur kein klares Bild der Mikromorphologie des Systems Kautschuk-Bitumen zu gewinnen ist und in Anbetracht des allgemeinen Interesses an Charakterisierungsmöglichkeiten für Kautschuk-Bitumen-Mischungen begannen die Verfasser mit der folgenden eingehenden phasenkontrastmikroskopischen Untersuchung.

2. Untersuchungsmethodik

Das Bitumen- oder Kautschuk-Bitumen-Kügelchen wird auf einen Objektträger gebracht und, wie bei *Lewis* und *Welborn* (7) beschrieben, auf die erforderliche Dicke gedrückt. Die Erwärmung des Objektträgers erfolgt auf einer Heizplatte mit einer Oberflächentemperatur von maximal 180° C. Wie aus Abb. 1 ersichtlich ist, entsteht hierbei eine durch das Andrücken

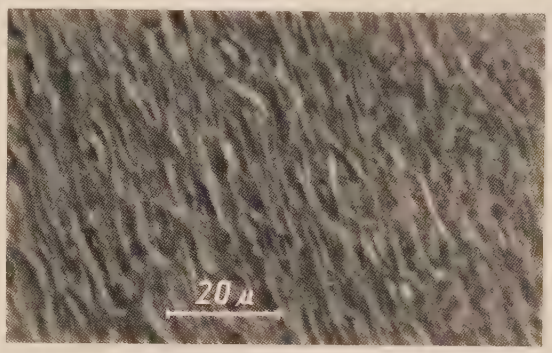


Abb. 1

bedingte Struktur, die jedoch verschwindet, wenn man das Präparat einige Sekunden tempert (z. B. Abb. 20). Durch wechselndes Tempern und Andrücken kann man dann den Bitumen- oder Bitumenkautschukfilm genügend lichtdurchlässig machen. Makroskopisch läßt sich

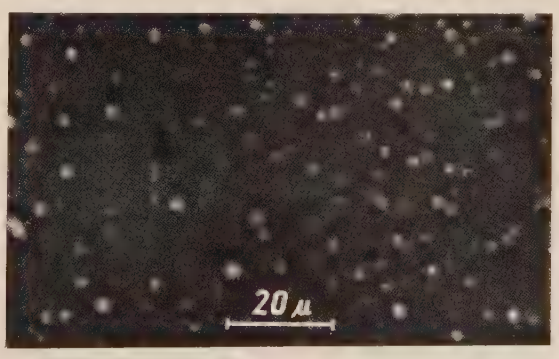


Abb. 2. Kautschuk: Mealorub; Bitumen: Stanvac 40/50 (1954); Konzentration: 1%; Disperg.-Temp.: 170° C; Disperg.-Zeit: 2 Stunden; Befund: optimal dispergiert (PI-Messung); mittl. Teilchendurchmesser: 1–6 μ (zum Teil liegen die Kautschukteilchen als Inseln vor)

die Temperung an dem Zusammenlaufen der Ränder verfolgen.

Die Dicke der Präparate, berechnet aus dem Durchmesser der Bitumenkugel vor dem Auseinanderdrücken und dem Durchmesser der Bitumenscheibe im Präparat, schwankt zwischen 10 und 25 μ. Als Mikroskop wurde ein Ortholux-Phasenkontrast-Mikroskop der Firma Leitz verwendet mit dem dazugehörigen Photoaufsatz und einer Leica-Kamera.

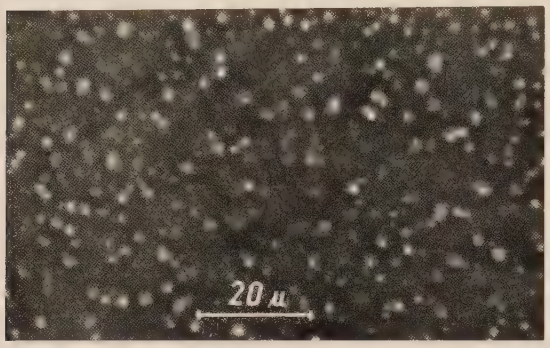


Abb. 3. Kautschuk: Latex; Bitumen: Stanvac 40/50 (1954); Konzentration: 1%; Disperg.-Temp.: 170° C; Disperg.-Zeit: 1 Stunde; Befund: optimal dispergiert; mittl. Teilchendurchmesser: ca. 1 μ

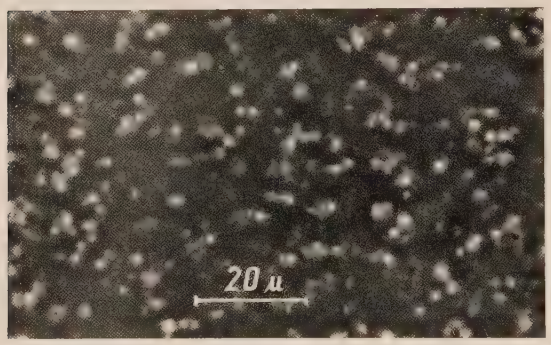


Abb. 4. Kautschuk: Masterbatch; Bitumen: Stanvac 40/50 (1954); Konzentration: 1%; Disperg.-Temp.: 150° C; Disperg.-Zeit: 1 Stunde; Befund: optimal dispergiert; mittl. Teilchendurchmesser: 0,8 μ

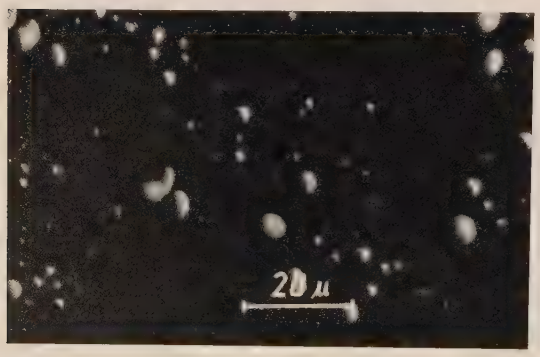


Abb. 5. Kautschuk: Butylkautschuk; Bitumen: Wonokromo 40/50; Konzentration: 3,75%, Benzollösung mit Bitumen gemischt, bis 150° C erwärmt; Disperg.-Zeit: 12 Stunden (150° C); mittl. Teilchendurchmesser: 1 und 6 μ

Die Viskositätsmessungen wurden mit einem *Ostwald*-Viskosimeter (Ausflußzeit für Toluol bei 30° C 118 sec, Geschwindigkeitsgradient 1500 sec^{-1}) durchgeführt. Als Lösungsmittel wurde die Lösung des gleichlange erwärmten Bitumens in Toluol gemessen.

Der verwendete Latex war ein frisch gezapfter, gelfreier Hevea-Latex. Der Masterbatch bestand aus 20%

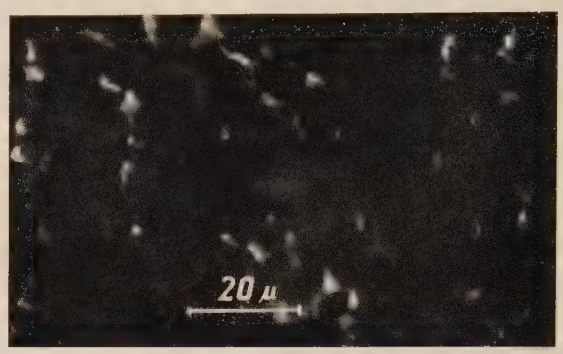


Abb. 6. Kautschuk: Krylen (cold rubber); Bitumen: Wonokromo 40/50; Konzentration: 3,75%, Benzollösung mit Bitumen gemischt, bis 150° C erwärmt; Disperg.-Zeit: 12 Stunden; mikrosk. Befund: lockeres Gelgerüst

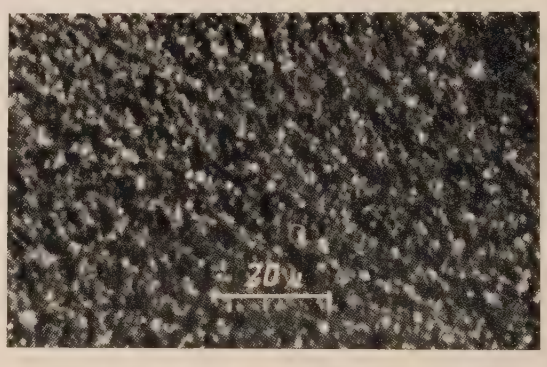


Abb. 7. Kautschuk: Masterbatch; Bitumen: Stanvac 40/50 (1954); Konzentration: 2,5%; Disperg.-Temp.: 150° C; Disperg.-Zeit: 1 Stunde; Befund: optimal dispergiert; mittl. Teilchendurchmesser: 0,8 μ (Verteilungsfunktion s. Abb. 16)

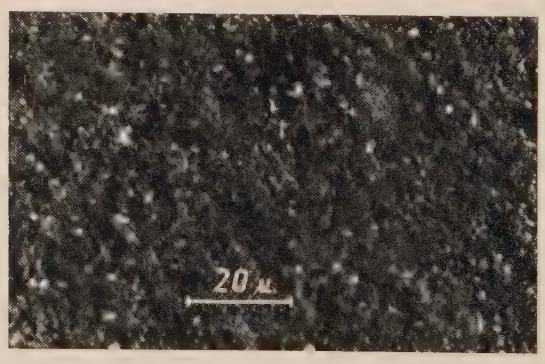


Abb. 8. Kautschuk: Masterbatch; Bitumen: Tandjong Priok 80/100; Konzentration: 2,5%; Disperg.-Temp.: 150° C; Disperg.-Zeit: $^1/_2$ Stunde; Befund: optimal dispergiert; mittl. Teilchendurchmesser: ca. 0,5 μ

Cumaronharz und 80% Flatbark und war auf der Walze hergestellt (8). Mealorub ist ein pulverförmiges Naturkautschukprodukt (9); der verwendete Mealorub wurde im Institut hergestellt. Butylkautschuk und Krylene waren Probesendungen der Herstellerfirmen, denen die Verfasser auch an dieser Stelle danken möchten.

Über die Bestimmung der rheologischen Eigenschaften von Bitumen-Kautschuk-Mischungen siehe nachfolgende Mitteilung (6). Auch die Zusammensetzung der hier verwendeten Bitumen wird dort angegeben. Bei den meisten der Mischungen wurde die zeitliche Änderung des Penetrationsindexes beim Einmischen verfolgt und die mikroskopischen Untersuchungen am PI-Optimum vorgenommen.

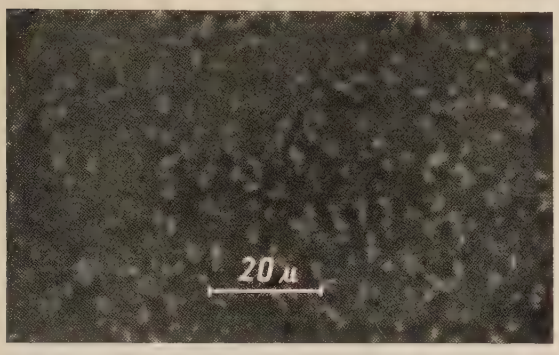


Abb. 9. Kautschuk: kein; Bitumen: Stanvac 40/50 (1956); Disperg.-Temp.: 160° C; Disperg.-Zeit: 15 min; mikrosk. Befund: weiße längl. Kristalle

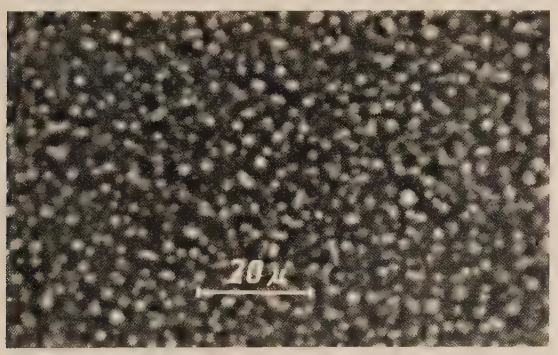


Abb. 10. Kautschuk: Latex; Bitumen: Stanvac 40/50 (1956); Konzentration: 2,5%; Disperg.-Temp.: 160° C; Disperg.-Zeit: 15 min; Befund: optimal dispergiert; mittl. Teilchendurchmesser: ca. 1 µ

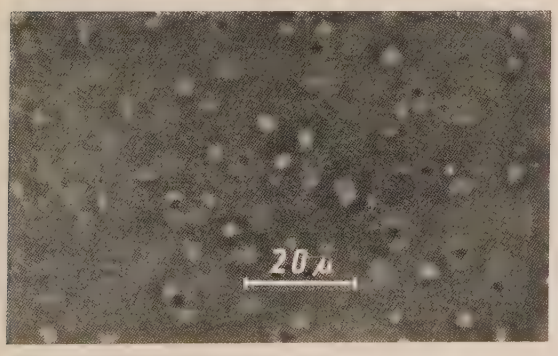


Abb. 11. Kautschuk: kein; Bitumen: Wonokromo 20/30; Disperg.-Temp.: 170° C; Disperg.-Zeit: 1–3 Stunden; mikrosk. Befund: weiße Kristalle

3. Untersuchungsergebnisse

a) Variation der Kautschuksorten

Die in Abb. 4 wiedergegebene Aufnahme wurde nach einjähriger Lagerung des mikroskopischen Präparates

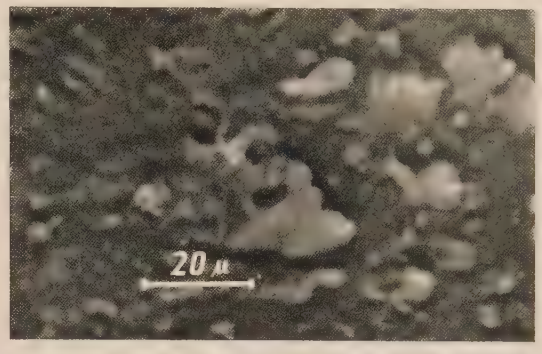


Abb. 12. Kautschuk: Latex; Bitumen: Wonokromo 20/30; Konzentration: 1%; Disperg.-Temp.: 170° C; Disperg.-Zeit: 3 Stunden; Befund: optimal dispergiert; mikrosk. Befund: große Inseln

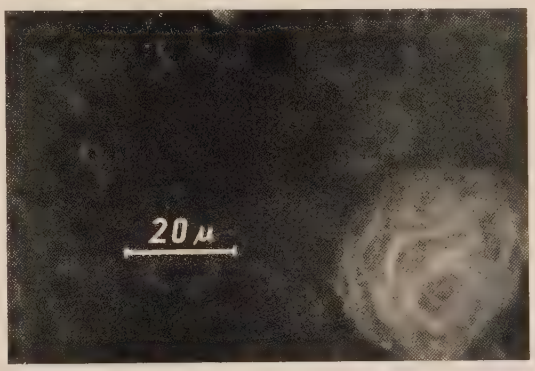


Abb. 13. Kautschuk: kein; Bitumen: Wonokromo 40/50; Disperg.-Temp.: 150° C; Disperg.-Zeit $^1/_2$ Stunde; mikrosk. Befund: längliche Teilchen, dunkle Teilchen, ein großes weißes Teilchen

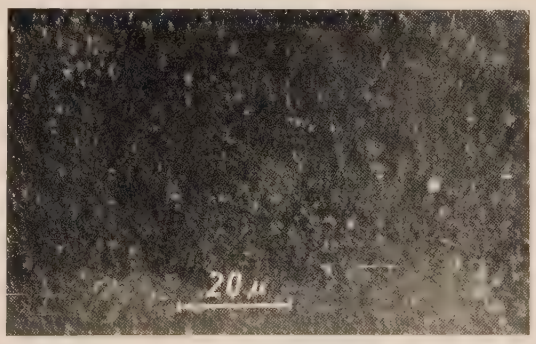


Abb. 14. Kautschuk: Masterbatch; Bitumen: Wonokromo 40/50; Konzentration: 2,5%; Disperg.-Temp.: 150° C; Disperg.-Zeit: $^1/_2$ Stunde; Befund: optimal dispergiert; mittl. Teilchendurchmesser: 0,4 µ (Verteilungsfunktion s. Abb. 19)

im diffusen Licht gemacht. Nach dieser Zeit liegt eine leichte Flockulation der Teilchen vor, die vor der Lagerung nicht festgestellt werden konnte (s. unter 3i).

Unter Berücksichtigung von Dickeunterschieden im Präparat ist die Raumerfüllung durch die Kautschukteilchen bei den drei Naturkautschuksorten in Stanvac 40/50-Bitumen (1954) etwa gleich. Dagegen ist sie in den Dispersionen der beiden verfügbaren synthetischen Kautschuksorten in Wonokromo-Bitumen 40/50, das den Naturkautschuk stärker aufquillt als das Stanvac-Bitumen, sehr viel kleiner.

b) Variation der Bitumenarten

Die in Abb. 9 vorhandenen länglichen weißen Kristalle, vermutlich Paraffine, verschwinden vollkommen beim Einmischen von Kautschuk (Abb. 10).

Auch in Abb. 12 verschwinden die in Abb. 11 sichtbaren Kristalle zum größten Teil nach dem Dispergieren von Kautschuk. Die Kautschukteilchen sind hier nicht in Form von kugeligen Kolloidteilchen dispergiert, sondern liegen als große Inseln vor. Selbst nach dreistündigem Erwärmen auf 170° C findet keine weitere Aufteilung statt. Auch die rheologischen Verstärkungswerte ändern sich nicht mehr (6).

In Abb. 14 und 15 stellen die dunklen Teilchen Asphalten-Koagulate oder Carbenteilchen dar. Die weißen Kristalle sind nach dem Dispergieren von 2,5% Kautschuk völlig verschwunden, mit 1% Kautschuk liegen sie teilweise noch vor. Der mittlere Teilchendiameter ist 0,4 μ (Abb. 17). Die Kautschukteilchen sind kaum zu erkennen.

In Abb. 16 und 17 ist die Größenverteilung der Kautschukteilchen (2,5% Kautschuk) einmal in Stanvac 40/50 (1954)-Bitumen, zum anderen in Wonokromo 40/50-Bitumen wiedergegeben.

Abb. 15. Kautschuk: Masterbatch; Bitumen: Wonokromo 40/50; Konzentration: 1%; Disperg.-Temp.: 150° C; Disperg.-Zeit: $^1/_2$ Stunde; mikrosk. Befund: Kautschukteilchen gerade noch sichtbar

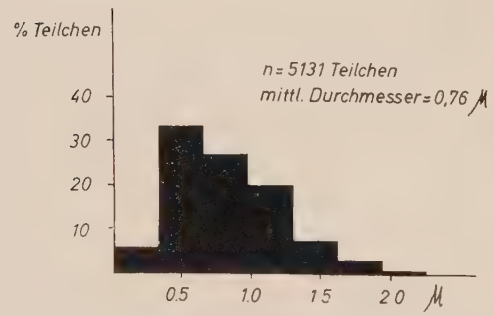


Abb. 16. Teilchengrößenverteilung in Stanvac 40/50 (1954)

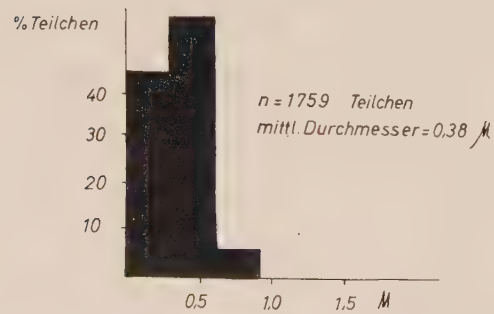


Abb. 17. Teilchengrößenverteilung in Wonokromo 40/50

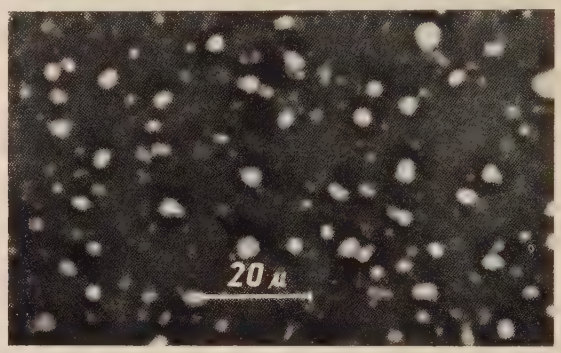


Abb. 18. Siehe Text

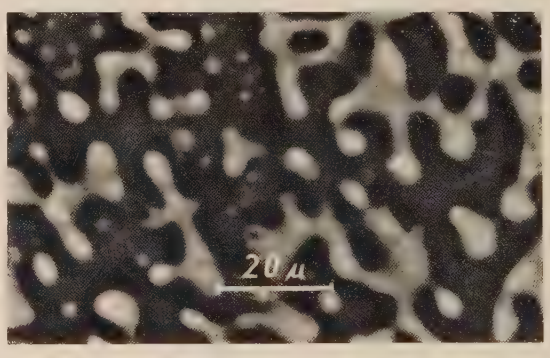


Abb. 19. Siehe Text

Da die stärkere Aufquellung des Kautschuks im Wonokromo 40/50-Bitumen aus den oben gezeigten Aufnahmen nicht besonders deutlich ist, sind in den Abb. 18 und 19 zwei weitere Aufnahmen von Mischungen wiedergegeben, die beide $1^1/_2$% Latex-Kautschuk enthalten, wobei Abb. 18 die Dispersion in Stanvac 40/50 (1954) und Abb. 19 die Dispersion in Wonokromo 40/50 wiedergibt. Wie man erkennt, ist der Latex-Kautschuk in Wonokromo selbst nach 1 Stunde bei 170° C schlecht dispergiert. Gerade deshalb läßt sich aus diesen Aufnahmen, die an 10 μ dicken Schichten vorgenommen wurden, die viel stärkere Aufquellung des Kautschuks in Wonokromo-Bitumen deutlich zeigen.

c) Variation der Kautschukkonzentration

Wie man in den Abb. 20 bis 22 erkennt, lassen sich die Kautschukteilchen beim Überschreiten einer be-

stimmten Konzentration nicht mehr in feinteiliger Form dispergieren. Bei Stanvac 40/50 (1954)-Bitumen liegt diese Konzentration bei etwa 4–5% Kautschuk. Ebenfalls bei dem untersuchten Tandjong-Priok-Bitumen 80/100 und dem 50/60-Bitumen, während diese Konzentration beim Wonokromo 40/50-Bitumen bei etwa $1^1/_2$–3% liegt. Dies bedeutet, daß der Kautschuk in Wonokromo-Bitumen stärker aufquillt und damit die Restbitumenphase härter wird als in den anderen Bitumen.

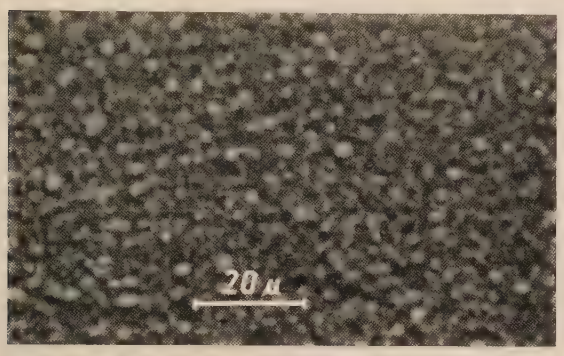


Abb. 20. Kautschuk: Masterbatch; Bitumen: 50/60; Konzentration: 2,5%; Disperg.-Temp.: und Disperg.-Zeit: Mischung stand $1^1/_2$ Jahre im diffusen Licht; mikrosk. Befund: gut verteilt

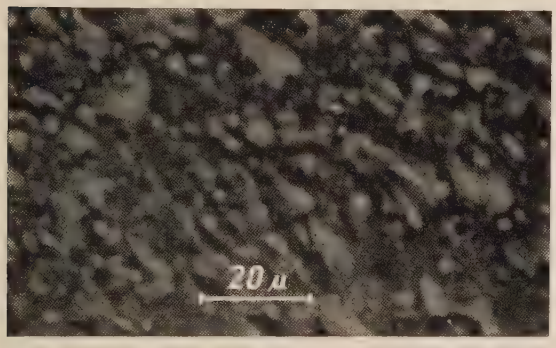


Abb. 21. Kautschuk: Masterbatch; Bitumen: 50/60; Konzentration: 5%; Disperg.-Temp. und Disperg.-Zeit: Mischung stand $1^1/_2$ Jahre im diffusen Licht; mikrosk. Befund: Inseln und runde Teilchen

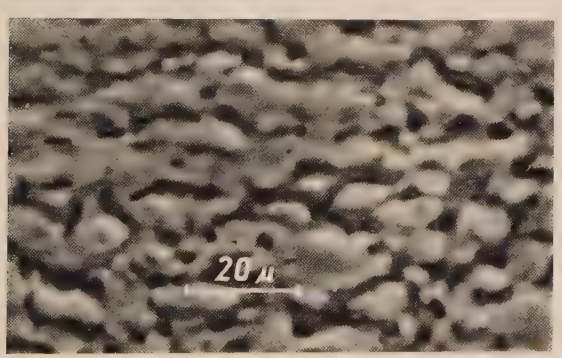


Abb. 22. Kautschuk: Masterbatch; Bitumen: 50/60; Konzentration: 7,5%; Disperg.-Temp. und Disperg.-Zeit: Mischung stand $1^1/_2$ Jahre im diffusen Licht; mikrosk. Befund: große Inseln

d) Variation von Einmischtemperatur und -Zeit

In Abb. 23 und 24 ist der Kautschuk mikroskopisch noch sichtbar und somit auch unter diesen Bedingungen noch nicht molekular dispergiert oder abgebaut. In dem $^1/_2$ Stunde auf 250° C erwärmten Präparat liegen einige der Teilchen in einer schleimigen Hülle, die vermutlich eine beginnende Zersetzung des Kautschuks anzeigt.

Nach einstündigem Erhitzen der Mischung auf 250° C dagegen ist kein Kautschukteilchen mehr zu er-

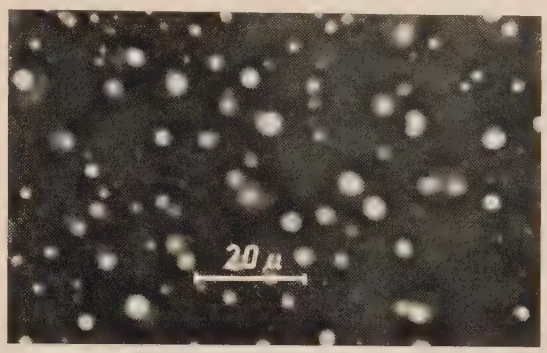


Abb. 23. Kautschuk: Latex; Bitumen: Stanvac 40/50 (1954); Konzentration: 1%; Disperg.-Temp. 250° C; Disperg.-Zeit: $^1/_2$ Stunde; mittl. Teilchendurchmesser: ca. 1–6 μ

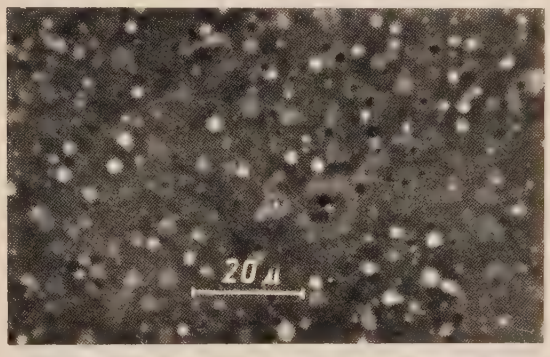


Abb. 24. Kautschuk: Latex; Bitumen: Stanvac 40/50 (1954); Konzentration: 1%; Disperg.-Temp.: 170° C; Disperg.-Zeit: 20 Stunden; mittl. Teilchendurchmesser: ca. 1 μ

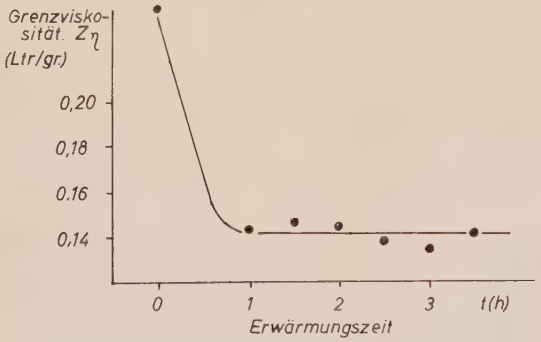


Abb. 25. Lösungsviskosität nach der Erwärmung der Bitumen-Kautschukmischung

kennen, das mikroskopische Bild ist homogen. Dasselbe Bild erhält man, wenn man einen bei 250° C depolymerisierten Crepe (Öl) in das Bitumen einmischt. Demnach bildet der Kautschuk nur in hochmolekularer Form eine eigene mikroskopisch sichtbare Phase im Bitumen.

In Abb. 25 ist der Einfluß der Erwärmungszeit auf die Viskosität einer Bitumen-Kautschukmischung in toluolischer Lösung in Abhängigkeit von der Erwärmungszeit der unaufgelösten Mischung dargestellt. Nachdem der Kautschuk in Bitumen dispergiert ist, ändert sich die Lösungsviskosität nicht weiter, d. h. der Kautschuk wird nicht weiter abgebaut, da Bitumen einen vorzüglichen Antioxydanten für Kautschuk darstellt.

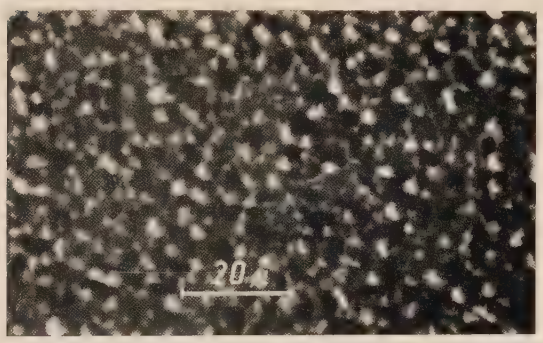


Abb. 26a. Kautschuk: Masterbatch; Bitumen: Stanvac 40/50 (1954); Konzentration: 3%; Behandlung: Zusatz von 1 ccm Toluol zu 10 g der optimal disperg. Mischung

Abb. 26b. Kautschuk: Masterbatch; Bitumen: Stanvac 40/50 (1954); Konzentration: 3%; Behandlung: Zusatz von 2 ccm Toluol zu 10 g der optimal disperg. Mischung

e) *Zusatz von Kautschuklösungsmitteln zur Mischung*

Die Kautschukteilchen werden mit steigendem Toluolgehalt in der Mischung größer und sind schließlich bei 10 ccm auf 10 g Mischung nahezu vollständig verschwunden (Abb. 26a bis 26d). Der Vorgang ist reversibel, beim Abdampfen des Toluols werden die Teilchen wieder sichtbar. Offensichtlich befindet sich zwischen 5 und 10 ccm Toluol/10 g Mischung der Fällungspunkt des Kautschuks (10).

In den mit Fluxölen hergestellten Bitumen-Kautschuk-Mischungen sind die Kautschukteilchen bis 40% Ölgehalt noch sichtbar.

f) *Löslichkeit von Kautschuk im Acetonextrakt*

Zur Aufteilung der Bitumen in einzelne Fraktionen wurde mit Aceton extrahiert.

Hierbei wurden 10 g Bitumen mit 50 ccm Aceton versetzt und am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Nach 15 min wurde der erste Extrakt abdekantiert. Zum Rückstand wurden weitere 50 ccm Aceton zugesetzt und wiederum 15 min am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt und die zweite Fraktion abdekantiert. Der Vorgang wurde 15mal durchgeführt, wobei bei den letzten Extraktionen $^1/_2$ bzw. 1 Stunde erhitzt wurde (6).

Nach dem Eintrocknen der Fraktionen zeigt sich, daß die Viskosität und die Braunfärbung der Extrakte

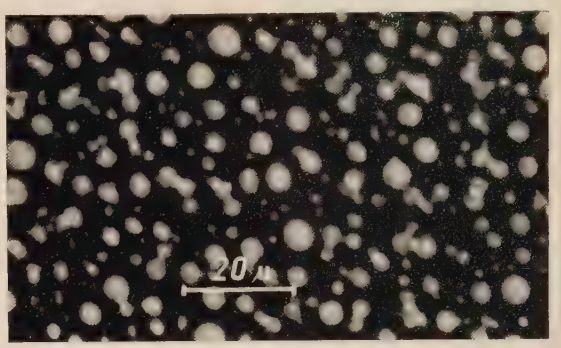


Abb. 26c. Kautschuk: Masterbatch; Bitumen: Stanvac 40/50 (1954); Konzentration: 3%; Behandlung: Zusatz von 5 ccm Toluol zu 10 g der optimal disperg. Mischung

Abb. 26d. Kautschuk: Masterbatch; Bitumen: Stanvac 40/50 (1954); Konzentration: 3%; Behandlung: Zusatz von 10 ccm Toluol zu 10 g der optimal disperg. Mischung

mit der Extraktionsdauer zunimmt. Wie eine Bestimmung der Asphaltene im Rückstand erkennen läßt, werden keine Äther-Asphaltene mitextrahiert (direkte Bestimmung 68,3%, Berechnung aus dem im Bitumen gefundenen Asphaltengehalt 53,2%). Die braunen mit Aceton extrahierbaren Stoffe stellen vermutlich niedermolekulare Asphaltharze dar.

Zur Untersuchung der Löslichkeit des Kautschuks in den einzelnen Fraktionen wurde ein stickstoffreier Crepe verwendet. Er wurde bei 170° C eingerührt.

In den ersten drei Fraktionen [ca. 55% des Stanvac 40/50 (1954)-Bitumens] war die Mischung mikroskopisch homogen, während von der vierten Fraktion ab Kautschukteilchen, eingebettet in ein braunes Medium,

sichtbar waren. Die Dispergierungszeit des Crepes stieg von ca. 15–20 min bei der ersten Fraktion auf ca. 60 min bei der zehnten Fraktion an. Der Gesamtextrakt wurde weiterhin durch Vakuumdestillation in eine leichtflüssige, schwachbraun gefärbte Komponente und einen dunkelbraunen Rückstand aufgeteilt. Im Destillat konnte der Crepe in ca. 20 min dispergiert werden, mikroskopisch war die Lösung homogen; im Rückstand betrug die Dispergierungszeit ca. 60 min, es lagen mikroskopisch sichtbare Kautschukteilchen vor.

Die Asphaltene werden nach Untersuchungen von *van Rooijen* (2) durch den Kautschuk nicht aufgenommen.

Die Löslichkeit verschiedener synthetischer Kautschuksorten in dem leichtflüchtigen Acetonextrakt war sehr gering: Cold-Rubber quoll nur wenig auf (3 Stunden 170° C), während Perbunan und Butylkautschuk keine erkennbare Einwirkung zeigten.

g) Vergleich der mikromorphologischen Resultate mit den rheologischen Verstärkungswerten

Unter Verstärkung eines Bitumens durch Kautschuk wird die Erhöhung des Penetrationsindexes P. I. durch das Dispergieren von 1% Kautschuk verstanden (6).

In Tab. 1 sind die der nachfolgenden Mitteilung (6) entnommenen Verstärkungswerte und die hier gefundenen verschiedenen mikromorphologischen Zustände des Kautschuks in Bitumen einander gegenübergestellt.

Es scheint keinerlei Beziehung zwischen Verstärkungswert und Dispersionsgrad der Kautschukteilchen zu bestehen, wie auch schon durch *Plaizier* (3) gefunden wurde.

h) Zustand der Mischungen nach einjährigem Lagern

Die mikroskopischen Präparate wurden 1 Jahr im diffusen Licht aufbewahrt und danach wiederum untersucht.

Es zeigte sich, daß im allgemeinen keine Veränderungen im Verteilungszustand aufgetreten waren. Lediglich in der Stanvac 40/50 (1954)-Mischung mit 1% Masterbatchkautschuk konnte eine leichte Aggregation der Kautschukteilchen festgestellt werden. Die Aufnahme wurde schon in Abb. 4 vorweggenommen.

Weiterhin wurde festgestellt, daß schlecht verteilte Kautschuke während dieser Zeit nicht besser dispergiert werden. Jedoch stellte es sich heraus, daß ausgeschwitzte Öle (durch Koagulation der Asphaltene) wohl durch den Kautschuk aufgenommen werden können, was auch aus der Literatur bekannt ist (19).

4. Diskussion der Ergebnisse

Wie sich aus den folgenden Berechnungen ergeben wird, sind selbst die kleinsten sichtbaren Kautschukteilchen nicht molekular gelöst. Nach Lichtstreuungsmessungen von *G. V. Schulz* und Mitarb. (11) ist der mittlere Durchmesser des unabgebauten Kautschukmoleküls ca. 0,18 μ in einem sehr guten Lösungsmittel (Cyclohexan). Der kleinste hier beobachtete Durchmesser ist ca. 0,2 μ. Man muß jedoch beachten, daß Bitumen, gemessen an der Aufquellung des Kautschuks, ein sehr schlechtes Lösungsmittel darstellt. Während die Quellung von Kautschuk in einem Bitumen nach Messungen von *van Rooijen* (2) und N. N. (12) 500–600% Volumenzuwachs beträgt, ist die Quellung von Kautschuk in einem sehr guten Lösungsmittel mit 20000% eher zu niedrig als zu hoch angesetzt (berechnet aus Molekulargewicht, Dichte des Kautschuks im festen Zustand und dem Fadenendenabstand in Cyclohexan nach den Messungen von *Schulz* und Mitarb.). Der Durchmesser des unabgebauten Kautschukmoleküls im Bitumen würde dann etwa bei 0,05 μ liegen. Selbst wenn man für

Tabelle 1
Mikromorphologischer Zustand und Verstärkungswert

Bitumen	Kautschuk	Form und Größe der Kautschukteilchen	Verstärkung	Abbildung in vorliegender Arbeit
Wonokromo 40/50	Masterbatch $^1/_2$ Stunde 150° C	Kugeln 0,38 μ	+1,4*)	14,15
Wonokromo 20/30	Latexkautschuk 2,5 Stunden 170° C	Inseln ca. 10 μ	+1,5*)	12
Wonokromo 50/60	Latexkautschuk 1 Stunde 170° C	Kugeln ca. 1 μ	+1,6*)	—
Stanvac 40/50 (1954)	Latexkautschuk 1 Stunde 170° C	Kugeln ca. 1 μ	+0,36*)	3
Stanvac 40/50 (1954)	Mealorub 2 Stunden 170° C	Kugeln und Inseln ca. 1 μ und 6 μ	+0,25**)	2
Stanvac 40/50 (1954)	Masterbatch 1 Stunde 150° C	Kugeln 0,76 μ	+0,30*)	4,7
Tandjung Priok 80/100	Masterbatch 1 Stunde 150° C	Kugeln ca. 0,50 μ	+0,21*)	8
Stanvac 40/50 (1956)	Latexkautschuk $^1/_4$ Stunde 160° C	Kugeln ca. 1 μ	+0,32**)	10

*) Den Literaturstellen (6) und (8) entnommen.
**) Herr Ir. Elia, Privatmitteilung.

die Quellung in Wonokromo-Bitumen 2000% ansetzt, einen Wert, der sicher zu hoch ist, kommt man nicht über 0,1 μ. Hiermit ergibt sich, daß die sichtbaren Kautschukteilchen im Bitumen Molekül-Aggregate darstellen.

Geht man von den Ergebnissen der makromolekularen Chemie aus, so liegen derartige nichtmolekulare Dispersionen dann vor, wenn der Lösung eines Hochpolymeren so viel Fällungsmittel zugesetzt wird, daß der Fällungspunkt überschritten wird, oder wenn man die Temperatur einer Lösung so weit erniedrigt, daß man die kritische Mischungstemperatur unterschreitet. Lichtzerstreuungsmessungen zeigen dann, daß die aufgequollenen Molekülknäuel schrumpfen (Entquellung) und sich Molekülaggregate, die am Fällungspunkt in Koagulate übergehen, bilden (13).

In gleicher Weise kann man das System Bitumen-Kautschuk betrachten. Der Kautschuk ist in einer Mischung von Lösungsmitteln und Fällungsmitteln dispergiert. Wie aus der Löslichkeit des Kautschuks in den verschiedenen Fraktionen des Acetonextraktes hervorgeht, stellen die ungefärbten Öle hauptsächlich Kautschuklösungsmittel dar, während die dunkelbraun gefärbten Harze und auch die Asphaltene Fällungsmittel sind. Asphaltene sind selbst aufgequollen und entziehen dem Bitumen Ölbestandteile, wie bereits aus der Literatur bekannt ist (14). Die Untersuchungen über den Zusatz von Kautschuklösungsmitteln zu den Bitumen-Kautschuk-Mischungen zeigen weiter, daß die Fällungsmittelkonzentration im Bitumen höher ist, als dem Fällungspunkt entspricht, da man erst eine große Menge Lösungsmittel zusetzen muß, ehe eine molekulare Aufteilung erfolgt. Man befindet sich also mit der Fällungsmittelkonzentration weit oberhalb des Fällungspunktes, was auch daraus zu entnehmen ist, daß der Kautschuk in Wonokromo 20/30-Bitumen ein echtes Koagulat bildet. Daß in allen anderen untersuchten Bitumen feinteilige Kautschukdispersionen vorliegen, hängt unter anderem von der Konsistenz der Restbitumenphase ab und daher auch von der Aufquellung der Teilchen. Wonokromo 20/30 ist schon ohne Kautschuk sehr hart; durch Zusatz von Kautschuk werden ihm soviel Ölbestandteile entzogen, daß der Kautschuk in der Restbitumenphase nicht mehr dispergiert werden kann. Vermutlich sind spezielle, noch nicht bekannte Bitumeneigenschaften verantwortlich für die Verteilung des Kautschuks in Bitumen.

Von amerikanischen Bearbeitern wird die Vermutung geäußert, daß nur der molekular gelöste Teil des Kautschuks die Eigenschaften der Bitumen-Kautschuk-Mischungen bestimmt, somit der Teil, der mikroskopisch nicht sichtbar ist (15). Aus den bisherigen Erfahrungen über Koagulation und fraktionierte Fällung von Kautschuk und anderen Hochpolymeren, verglichen mit den hier vorliegenden Untersuchungen, ist dies sehr unwahrscheinlich. Mit der Fällungsmittelkonzentration befindet man sich weit im Koagulationsgebiet. Auch bezüglich der Temperatur entsteht nicht der Eindruck, daß man sich in der Nähe des Fällungspunktes befindet. So erhält man bei längerem Tempern zwischen 100 und 170° C keine merklichen Unterschiede im mikroskopischen Bild. Für Kautschuk ist noch kein Gemisch Lösungsmittel/Fällungsmittel bekannt, mit dem man über einen derartig großen Konzentrationsbereich an Fällungsmittel fraktionieren kann; meist wird schon durch einen kleinen Zusatz von Fällungsmittel beinahe der gesamte Kautschuk ausgeflockt, und nur durch sehr kleine Temperaturerniedrigungen bis kurz hinter den Fällungspunkt ist eine Trennung in Fraktionen zu erzielen (16). Selbst wenn man die Verbreiterung der Molekulargewichtsverteilung mit zunehmender Mastikation (17) berücksichtigt, kann der im Bitumen gelöste Kautschuk nur einen kleinen Bruchteil des Gesamtkautschuks darstellen, der zudem nur die niedermolekularsten Anteile enthält. Dann müßten sich auch weiterhin wesentliche Unterschiede ergeben, je nachdem, ob man Latexkautschuk oder stark mastizierten Kautschuk (Masterbatch) verwendet, was weder im mikroskopischen Bild noch in den Verstärkungswerten zum Ausdruck kommt (Abb. 3 und 4) (8). Zur Klärung dieser Frage sind elektronenmikroskopische Untersuchungen im Gange.

Der dispergierte Kautschuk ist gegen Oxydationseinfluß sehr stabil, er wird jedoch abgebaut, sobald man die Mischung auf 250° erhitzt. In diesem Fall tritt thermische Zersetzung des Kautschuks ein, das entstehende Öl löst sich im Bitumen und wird mikroskopisch unsichtbar.

Wie sich aus den vorstehenden Untersuchungen ergibt, enthalten verschiedene Bitumen weiße Kristalle (Paraffine), die beim Einmischen von Kautschuk verschwinden. Dies ist technisch besonders bedeutungsvoll, denn die Anwesenheit kristallisierbarer Komponenten beeinträchtigt die Kohäsion des Bitumens (18). Das Verschwinden dieser Kristalle kann auf zwei Arten erklärt werden:

a) der Kautschuk absorbiert die Paraffine; b) der Kautschuk entzieht dem Bitumen irgendwelche Substanzen, welche die Löslichkeit der Paraffine vermindern.

Aus der Raumerfüllung des Kautschuks im mikroskopischen Bild ist zu erkennen, daß der Kautschuk in Wonokromo-Bitumen stärker aufquillt als in den anderen Bitumen. Das geht auch daraus hervor, daß die Konzentration, oberhalb welcher der Kautschuk nicht mehr feinteilig dispergiert werden kann, da das Restbitumen zu hart ist, beim Wonokromo kleiner ist als bei den anderen Bitumen gleicher Anfangskonsistenz. Die untersuchten synthetischen Kautschuksorten, Krylene und Butylkautschuk, sind nur wenig gequollen (was auch aus der Unlöslichkeit im leichtflüchtigen Acetonextrakt erkennbar ist) und zudem sehr grobteilig dispergiert.

Die Gegenüberstellung des Dispersionsgrades von Kautschuk im Bitumen und der Verstärkung des Bitumens durch Kautschuk lehrt, daß keine deutliche Beziehung zwischen diesen beiden Größen besteht, wofür auch die Tatsache spricht, daß die Abhängigkeit der rheologischen Eigenschaften von der Kautschukkonzentration bei Konzentrationen, bei denen der Kautschuk nicht mehr feinteilig dispergiert wird, keine Übergangserscheinungen zeigt (6). Man kann jedoch eine Beziehung zwischen Quellbarkeit des Kautschuks und der Verstärkung erwarten.

Eine mögliche Erklärung ist die, daß der Penetrationsindex nur die rheologischen Eigenschaften der Restbitumenphase mißt und nicht die Viskosität der dispergierten Teilchen oder den Dispersionsgrad. Wie eingehende Untersuchungen *van Rooijens* zeigen (2), wird der Erweichungspunkt nicht durch Viskosität und Dispersität eines dispergierten Stoffes beeinflußt, dagegen wohl die Messung der Penetration. Für die verschiedensten Bitumen und Naturkautschukprodukte läßt sich nun eine lineare Beziehung zwischen der Erhöhung des Erweichungspunktes und der Erhöhung des Penetrationsindexes aufstellen, die durch die Gleichung:

$$\Delta PJ = 7{,}0\ \frac{\Delta F}{F_0}$$

gegeben ist.

ΔPJ = Erhöhung des Penetrationsindexes

$\frac{\Delta F}{F_0}$ = relative Erhöhung des Erweichungspunktes.

Die Gleichung wurde an verschiedenen Mischungen durch *Nachtigall* und *Elia* (20) geprüft und für kleine Erhöhungen des Penetrationsindexes (maximal $\Delta PJ = 1{,}5$) gültig befunden. Erst bei stärkeren Erhöhungen ist eine Modifikation durch Viskosität und Dispersionsgrad des Kautschuks zu erwarten. Dies bedeutet, daß auch der Penetrationsindex nur die Restbitumenphase erfaßt und man, um den Einfluß von Dispersität und Viskosität des Kautschuks beurteilen zu können, andere Meßmethoden verwenden muß. Der durch *Benson* (1) vorgeschlagene Toughness-and-tenacity-test scheint sehr stark auf den Dispersionsgrad des Kautschuks anzusprechen.

Abschließend möchten wir Frl. *van Casteel*, Herrn *Gouw Kim An* und Herrn *Phoa* unseren Dank für ihre wertvolle Mitarbeit aussprechen.

Zusammenfassung

Mikroskopische Untersuchungen zeigen, daß der Kautschuk in Bitumen-Kautschuk-Mischungen kolloid in Form von Molekülaggregaten dispergiert ist, die im mikroskopischen Bild Kugelgestalt haben, solange die Konzentration an Kautschuk einen bestimmten Betrag nicht überschreitet bzw. die Restbitumenphase zu hart wird. Für die Teilchengröße der Kautschukkugeln ist in erster Linie das verwendete Bitumen maßgebend; in einem aromatischen Bitumen (Wonokromo) sind die Teilchen etwa halb so groß wie in einem normalen Bitumen (Stanvac), obgleich die qualitativen Vergleichsmessungen zeigen, daß in ersteren die Quellung des Kautschuks bedeutend höher ist. Solange die Temperatur beim Einmischen des Kautschuks in Bitumen niedriger als 250° C ist, wird der Kautschuk nicht abgebaut und das mikroskopische Bild bleibt unverändert; dies wird auf eine starke antioxydierende Wirkung des Bitumens zurückgeführt. Oberhalb 250° C tritt eine thermische Zersetzung des Kautschuks ein und es sind keine Kautschukteilchen mehr sichtbar. Die Untersuchungen über die Löslichkeit des Kautschuks in Acetonextrakten vom Bitumen und das Verschwinden der Kautschukteilchen bei Zusatz von Kautschuklösungsmitteln zeigen, daß Kautschuk in ein Lösungsmittel-Fällungsmittel-Gemisch eingebettet ist, dessen Fällungsmittel-Konzentration so hoch ist, daß sich der Kautschuk bezüglich seines Dispersionszustandes weit im Koagulationsgebiet befindet. Als Kautschuk-Fällungsmittel sind dunkle Bitumenbestandteile (evtl. Harze) und Asphaltene anzusehen. Vergleich zwischen rheologischen Verstärkungswerten und Dispersionsgrad des Kautschuks im Bitumen ergibt keine erkennbare Beziehung; dies wird darauf zurückgeführt, daß die Messung des Penetrationsindex nur die Restbitumenphase erfaßt. Während einer längeren Lagerung bei Zimmertemperatur von Kautschuk-Bitumen-Mischungen können nur ölartige Bestandteile durch den Kautschuk aufgenommen werden, der Dispersionszustand des Kautschuks bleibt jedoch nahezu unverändert. Weiterhin zeigen unsere Untersuchungen, daß die in manchen Bitumen vorliegenden weißen Kristalle (vermutlich Paraffine) beim Einmischen von genügend Kautschuk verschwinden.

Schrifttum

1) *Benson, J. R.*, Roads and Streets **98**, No. 4, 138 (1955).

2) *van Rooijen, J. M.*, De Ingenieur No. 15, Materialenkennis No. 4 (1938).

3) *Plaizier, J. A.*, Communication of the Rubber Foundation Amsterdam No. 15 (1939).
4) *van Rooijen, J. M.*, De Ingenieur No. 30, Materialenkennis No. 7 (1940).
5) *Ariano, R.*, Via 21.
6) *Nachtigall, K.* und *U. P. Elia*, Verh. Kolloid-Ges. **18** (Darmstadt 1958, in Vorb.).
7) *Lewis, R. H.* und *J. Y. Welborn*, Public Roads, Oct. 1956, pag. 64.
8) *Nachtigall, K.* und *Th. G. F. Schoon*, erscheint in Ind. Eng. Chem.
9) *van Dalfsen, J. W.*, Arch. Rubbercultuur **1940**, 24.
10) *Schulz, G. V.*, Z. Physik. Ch. (B) **46**, 105 (1940).
11) *Schulz, G. V., K. Altgelt, H. J. Cantow*, Makrom. Chem. **21**, 13 (1956).
12) Anonym, Rev. Gen. Caoutch. **31**, 623 (1953).
13) *Cantow H. J.*, Z. Physik. Ch., N. F. **7**, 58 (1956).
14) *Pfeiffer, J. Ph.*, The Properties of Asphaltic Bitumen (1950), pag. 39.
15) *van der Bie, G. J.* (Privatmitteilung).
16) *Bloomfield G. F.*, Rubb. Chem. Techn. **27**, 1060 (1954).
17) *Johnson, B. L.*, Rubb. Chem. Techn. **21**, 654 (1948).
18) *Pfeiffer, J. Ph.*, The Properties of Asphaltic Bitumen, pag. 180.
19) *Iniroto* (Japan), (interne Mitteilung).
20) Unveröffentlichte Messungen.

Aus dem Kunststoff-Laboratorium der Hackethal-Draht-und Kabelwerke AG., Hannover

Über die Wechselwirkung zwischen Polyvinylchlorid und Weichmachern

3. Mitteilung

Von A. Hartmann

Mit 9 Abbildungen

(Eingegangen am 19. Oktober 1957)

Früher von uns mitgeteilte Untersuchungen befaßten sich mit rheologischen (1), (2) und dielektrischen (3) Erscheinungen bei Polyvinylchlorid (PVC)/Weichmacher-Systemen. Die von uns dazu vorgetragene Deutung unserer experimentellen Ergebnisse sei hier in ihren wesentlichsten Punkten folgendermaßen zusammengefaßt:

1. Der Vorgang des gegenseitigen Lösens von PVC und Weichmachern bedarf grundsätzlich erhöhter Temperatur. Der sogenannte Lösungspunkt gibt die zur Erreichung einer vollständigen Lösung notwendige Mindesttemperatur an. Letztere richtet sich nach der Konstitution des jeweils betrachteten Weichmachers.

2. Sowohl dielektrische als auch rheologische Untersuchungen lassen eine kritische Weichmacherkonzentration erkennen, die in Zusammenhang gebracht wird mit der Bildung eines Solvates PVC/Weichmacher.

3. Die kritische Weichmacherkonzentration im Temperaturgebiet um 0°C (dielektrische Methode) stimmt bei allen bisher untersuchten Weichmachern mit der für Temperaturen oberhalb 100°C aus rheologischen Daten entnommenen kritischen Weichmacherkonzentration überein. Für diese Systeme schließen wir daher auf nur sehr geringfügige Dissoziation der betreffenden PVC/Weichmacher-Solvate bei Raumtemperatur. Den PVC/Weichmacher-Komplex sehen wir in diesen Fällen also als relativ „stark" an.

4. Für die Zusammensetzung des PVC/Weichmacher-Solvates errechnet sich unter Berücksichtigung des eben Gesagten für alle bislang untersuchten Keto- und Ester-artigen Weichmacher stets ein molares Verhältnis Vinylchlorid zu Weichmacher von entweder 4:1 oder 6:1.

Im folgenden sei nun über einige ergänzende Untersuchungen berichtet, zu der Weichmacher unterschiedlicher Konstitution herangezogen wurden. Hinsichtlich der Durchführung und Auswertung der rheologischen und dielektrischen Messungen darf dabei auf das früher Gesagte (2, 3) verwiesen werden.

In Abb. 1 und 2 sind die an den Systemen PVC/Acetophenon und PVC/Benzophenon

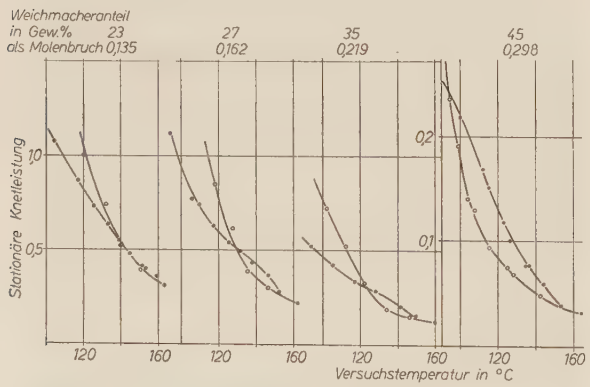


Abb. 1. Gelierdiagramme PVC/Acetophenon
Abkühlungskurve ooo Erwärmungskurve ...

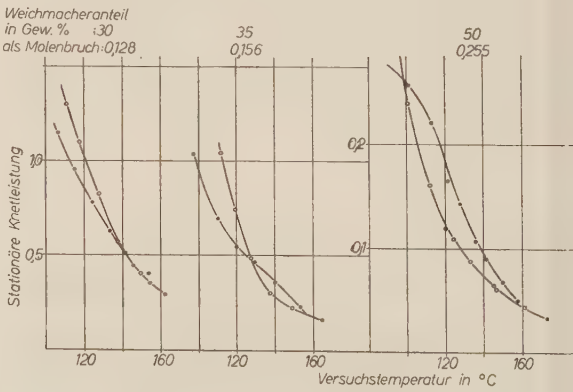


Abb. 2. Gelierdiagramme PVC/Benzophenon

erhaltenen Gelierdiagramme wiedergegeben. Die dielektrische Untersuchung dieser Systeme (3) ergab für Acetophenon eine kritische Konzentration von ca. 24 Gew.-%, für Benzophenon eine solche von 32 bis 35 Gew.-%. Ein Vergleich dieser Zahlen mit den hier dargestellten Gelierdiagrammen bestätigt nochmals die frühere Beobachtung, nach der die kritische Weichmacherkonzentration sich auch aus den Gelierdiagrammen ablesen läßt. Letztere zeigen nämlich oberhalb der kritischen Weichmacherkonzentration ein charakteristisches Überschneiden der rheologischen Erwärmungs- und Abkühlungskurve, ein Phänomen, welches anscheinend durch die Anwesenheit freier, nicht als Solvat gebundener Weichmachermolekeln hervorgerufen wird. Die gefundene Lösungstemperatur[1]) beträgt für Acetophenon etwa 152 °C, für Benzophenon 158 °C.

Die Abb. 3 und 4 zeigen Gelierdiagramme mit Bernsteinsäurediäthylester und Adipinsäuredi-n-propylester. Die kritische Konzentration liegt hier zwischen 30 und 34 Gew.-% Bernsteinsäureester bzw. 36 und 40 Gew.-% Adipinsäureester und entspricht damit wie der einem Molenbruch von 0,14 bis 0,15 und einem Molverhältnis Vinylchlorid zu Weichmacher von 6:1. Mit Dicarbonsäureestern wurden insgesamt folgende Lösungspunkte ermittelt:

Bernsteinsäurediäthylester	150 °C
Adipinsäuredimethylester	151 °C
Bernsteinsäuredi-n-butylester	162 °C
Adipinsäuredi-n-propylester	167 °C
Sebazinsäuredimethylester	163 °C.

Mit Benzoesäureestern und aliphatischen Phosphorsäureestern durchgeführte Versuche zeigten uns jedoch, daß die aus rheologischen Daten abgelesene kritische Konzentration nicht immer mit der aus dielektrischen Messungen entnommenen kritischen Weichmacherkonzentration übereinzustimmen braucht. Als Beispiel geben wir in Abb. 5 und 6 unsere mit Benzylbenzoat bzw. Tri-2-äthylhexylphosphat als Weichmacher erhaltenen Ergebnisse wieder. Beim System PVC/Benzylbenzoat liegt die aus den $\mathrm{tg}\,\delta = f(t)$-Kurven entnommene kritische Konzentration bei 44 bis 48 Gew.-% Benzylbenzoat (3), während das Gelierdiagramm schon bei 39 Gew.-% Benzylbenzoat

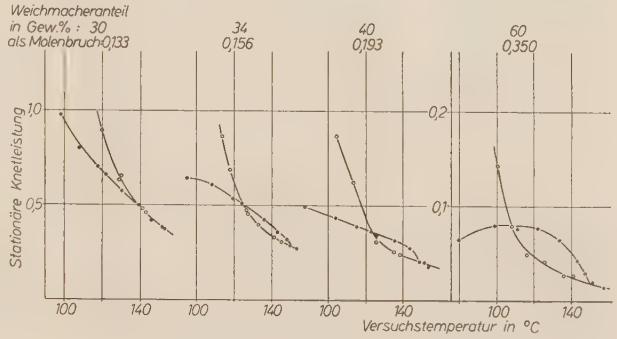


Abb. 3. Gelierdiagramme PVC/Bernsteinsäurediäthylester

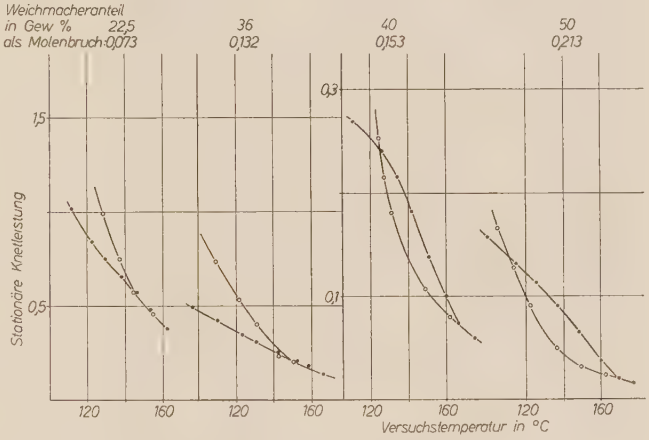


Abb. 4. Gelierdiagramme PVC/Adipinsäuredi-n-propylester

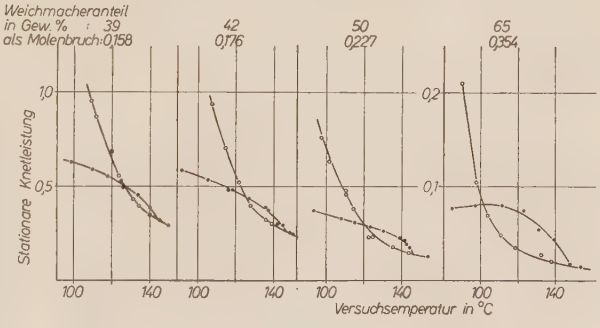


Abb. 5. Gelierdiagramme PVC/Benzylbenzoat

[1]) Die im folgenden angegebenen Lösungstemperaturen beziehen sich stets auf Weichmacherkonzentrationen oberhalb der kritischen Konzentration, da in diesem Bereich die Lage des Lösungspunktes nach unseren Beobachtungen weitgehend unabhängig von der Weichmacherkonzentration ist.

ein deutliches Überschneiden der Erwärmungs- und Abkühlungskurven erkennen läßt. Entsprechend liegen die Verhältnisse bei den Gelierdiagrammen des Äthyl- und

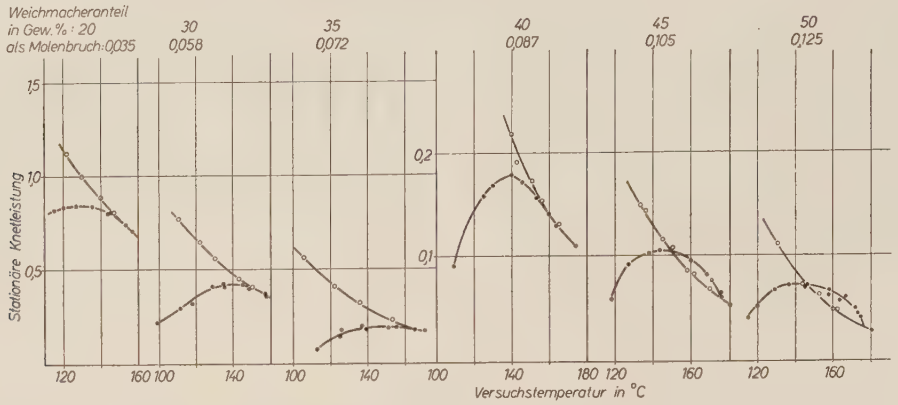


Abb. 6. Gelierdiagramme PVC/Tri-2-äthylhexylphosphat

Isobutylbenzoesäureesters, auf deren Wiedergabe hier jedoch verzichtet sei.

Beim Tri-2-äthylhexylphosphat zeigt das Gelierdiagramm bereits mit 45 Gew.-% Phosphorsäureester, also einem Molenbruch von 0,105, das charakteristische Überschneiden der Abkühlungs- und Erwärmungskurve. Das entspräche – sofern keine Dissoziation des Solvates in Betracht gezogen wird – einem Molverhältnis Vinylchlorid zu Phosphorsäureester von mindestens 9:1. Entsprechend liegen die Versuchsdaten mit Tri-n-butylphosphat als Weichmacher[2]).

Die Messung des tg δ-Maximums in Abhängigkeit von der Temperatur stieß nun bei diesen Phosphorsäureestern insofern auf Schwierigkeiten, als durch den schon bei relativ niedrigen Temperaturen stattfindenden Leitfähigkeitsanstieg das tg δ-Maximum überlagert wird. Es gelang nur beim Tri-n-butylphosphat, unter Verwendung organischer Zinnstabilisatoren das tg δ-Maximum bei variiertem Weichmachergehalt und somit die kritische Weichmacherkonzentration zu erfassen. Abb. 7 enthält die graphische Darstellung der Meßergebnisse. Die kritische Konzentration liegt hier zwischen 40 und 45 Gew.-% Tri-n-butylphosphat, entsprechend einem Molenbruch von 0,135 bis 0,161 und einem Molverhältnis Vinylchlorid : Weichmacher von etwa 6 : 1, und schließt sich damit den anderen bisher bekannten Zahlen an[3]).

Die hier geschilderte Diskrepanz zwischen rheologischen und dielektrischen Messungen möchten wir auf die unterschiedliche Versuchstemperatur zurückführen. Wir meinen damit, daß bei den betreffenden Estern das

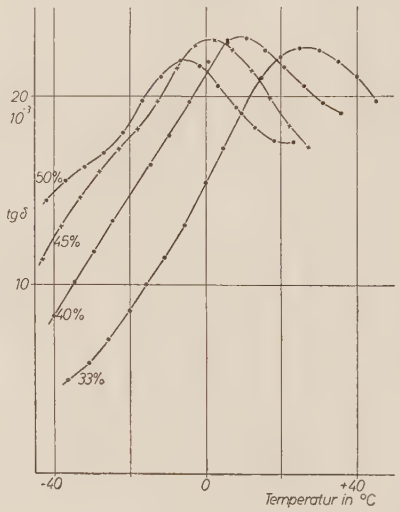


Abb. 7. tg $\delta = f(t)$ bei 10^5 Hz im System PVC/Tri-n-butylphosphat. Parameter: Gehalt an Tri-n-butylphosphat in Gew.-%

mit den Vinylchlorid-Einheiten gebildete Solvat offenbar nicht die gleiche Stabilität besitzt wie bei den anderen bisher untersuchten Weichmachern und daß daher in der Umgebung der Lösungstemperatur sich bereits eine deutliche Dissoziation des Solvates bemerkbar macht. Diese läßt dann schon bei geringeren Weichmacherkonzentrationen freie Weichmachermolekeln zugegen sein, als dies ohne Stattfinden der Dissoziation der Fall wäre, und gibt so zu dem beobachteten Erscheinungsbild Anlaß.

Die untersuchten Benzoesäure- und Phosphorsäureester zeigten folgende Lösungspunkte:

[2]) Es sei darauf hingewiesen, daß die Gelierdiagramme von PVC/Trikresylphosphat die hier bei den aliphatischen Phosphaten beobachtete Erscheinung nicht zeigen (2). Das weiter unten über eine teilweise Dissoziation der betreffenden PVC/Weichmacher-Solvate Gesagte bezieht sich daher nicht auf Trikresylphosphat als Weichmacher.

[3]) Tabellarische Zusammenstellung siehe (3).

Äthylbenzoat	146 °C
Isobutylbenzoat	146 °C
Benzylbenzoat	146 °C
Triäthylphosphat	ca. 140 °C
Tri-n-butylphosphat	155 °C
Tri-2-äthylhexylphosphat	176 °C.

Mit Abb. 8 geben wir $\mathrm{tg}\,\delta = f(t)$ für PVC-Mischungen mit Cyclohexanon. Hier ist in

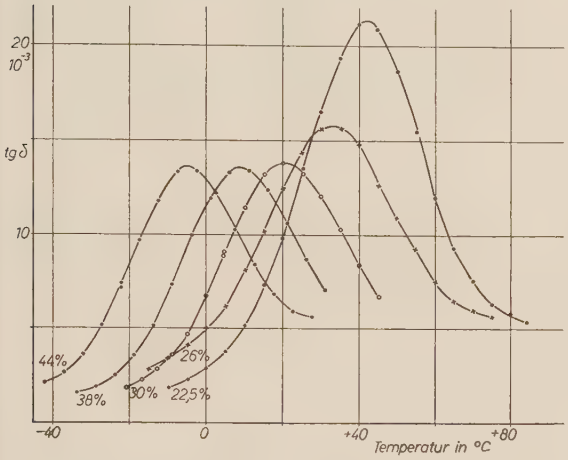


Abb. 8. $\mathrm{tg}\,\delta = f(t)$ bei 10^5 Hz im System PVC/Cyclohexanon. Parameter: Gehalt an Cyclohexanon in Gew.-%

dem untersuchten Konzentrationsbereich nirgends die Andeutung eines dem Cyclohexanon zugehörigen tg δ-Maximums zu erkennen, obgleich der Gehalt an Cyclohexanon möglich. Vielleicht wäre unter diesem Gesichtspunkt auch die aus Abb. 8 ersichtliche Tatsache zu verstehen, daß der maximale $\mathrm{tg}\,\delta$-Wert der einzelnen Kurven zwar mit steigendem Cyclohexanongehalt zunächst stark abfällt – wie das bei anderen Systemen auch beobachtet wird –, um dann jedoch von etwa 30 Gew.-% Cyclohexanon an konstant zu bleiben. Nach dem oben Gesagten könnte man das so deuten, daß bei Cyclohexanonkonzentrationen von mehr als etwa 30 Gew.-% in der Tat ein verdecktes sekundäres $\mathrm{tg}\,\delta$-Maximum vorhanden ist und daß dessen allmähliches Anwachsen das Kleinerwerden des primären tg δ-Maximums kompensiert.

In Abb. 9 sind Gelierdiagramme des Systems PVC/o-Dichlorbenzol wiedergegeben. Die kritische Konzentration liegt hier zwischen 47 und 57 Gew.-% o-Dichlorbenzol, entsprechend einem Molenbruch zwischen 0,247 und 0,360. Daraus wird deutlich, daß o-Dichlorbenzol infolge seiner andersartigen Konstitution sich auch hinsichtlich der Wechselwirkung mit Vinylchlorid-Einheiten offenbar nicht den sonst als Weichmacher eingesetzten Ester- und Ketoverbindungen anschließt. Die kritische Konzentration scheint hier nämlich auf ein Molverhältnis Vinylchlorid : o-Dichlorbenzol von 2 : 1 hinzudeuten (kritischer Molenbruch etwa 0,33), wobei allerdings vorläufig offen bleiben muß, ob die bei Ester- und Ketoweichmachern aus den experimentellen Daten gezogenen

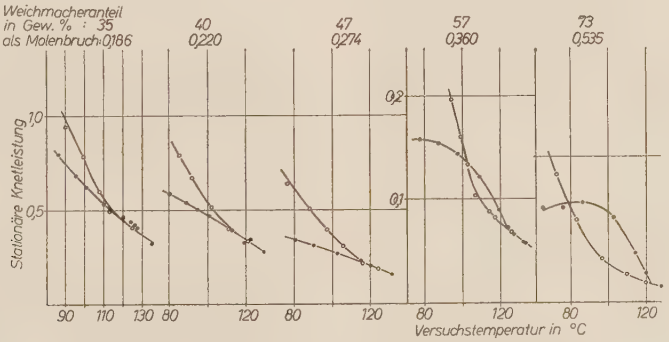


Abb. 9. Gelierdiagramme PVC/o-Dichlorbenzol

bis zu einem Molenbruch von 0,334 gesteigert wurde. Ähnliche Diagramme erhielten wir auch mit aliphatischen Estern der Bernsteinsäure, Adipinsäure und Sebazinsäure und neigen zu der Auffassung, daß in diesen Systemen das sekundäre tg δ-Maximum des Weichmachers mit dem primären des PVC zusammenfällt. Eine Auflösung der beiden sich deckenden Maxima ist dann auch bei hohen Weichmacherkonzentrationen nicht Schlußfolgerungen ohne weiteres auf Verbindungen von der Art des o-Dichlorbenzol übertragen werden dürfen.

Die Lösungstemperatur im System PVC/o-Dichlorbenzol liegt bei 123 °C.

Zusammenfassung

In der vorstehenden Mitteilung berichten wir über rheologische und dielektrische Untersuchungen an mehreren PVC/Weichmacher-Systemen mit dem Ziel,

das in den vorangegangenen Mitteilungen bereits enthaltene Erfahrungsmaterial zu ergänzen.

Aus dem Vergleich von rheologischen und dielektrischen Versuchsergebnissen wird geschlossen, daß bei Benzoesäureestern sowie aliphatischen Phosphorsäureestern die mit PVC gebildeten Solvate im Bereich der Lösungstemperatur zu einer deutlichen Dissoziation neigen, während dies hinsichtlich der sonstigen bisher untersuchten Keto- und Esterverbindungen nicht in merklichem Umfange festgestellt werden konnte.

An Hand von tgδ-Messungen im System PVC/Cyclohexanon wird gezeigt, daß hier ein sekundäres tgδ-Maximum auch bei hohen Cyclohexanonkonzentrationen nicht sichtbar wird. Jedoch besteht die Möglichkeit, daß primäres und sekundäres tgδ-Maximum in diesem Fall einander decken und daher nicht getrennt in Erscheinung treten.

Gelierdiagramme des Systems PVC/o-Dichlorbenzol deuten darauf hin, daß die mit PVC gebildeten Solvate eine Zusammensetzung von 2 Vinyl-Einheiten auf 1 Molekel o-Dichlorbenzol haben, sofern Verbindungen von der Art des o-Dichlorbenzols mit PVC überhaupt stöchiometrisch zusammengesetzte Solvate bilden.

Es werden die Lösungstemperaturen der als Weichmacher untersuchten Verbindungen mitgeteilt.

Schrifttum

1) *Hartmann, A.* und *F. Glander*, Kolloid-Z. **137**, 79 (1954).
2) *Hartmann, A.*, Kolloid-Z. **142**, 123 (1955).
3) *Hartmann, A.*, Kolloid-Z. **148**, 30 (1956).

Aus dem Kunststoff-Laboratorium der Hackethal-Draht- und Kabelwerke AG., Hannover

Über die Eigenassoziation von Phthalsäure- und Phosphorsäureestern und deren Mischassoziation mit einigen Alkylchloriden

Modellversuche zur Frage der Wechselwirkung zwischen Polyvinylchlorid und Weichmachern

Von A. Hartmann

Mit 4 Abbildungen und 2 Tabellen

(Eingegangen am 19. Oktober 1957)

In einer Reihe von Mitteilungen haben wir uns mit der Wechselwirkung zwischen Polyvinylchlorid und Weichmachern beschäftigt (1). Wir konnten dabei Anhaltspunkte für die Anschauung gewinnen, daß Weichmacher-Molekeln sich mit Polyvinylchlorid unter Bildung relativ beständiger Assoziate vereinigen, und zwar kommen nach unseren Ergebnissen auf je eine Weichmacher-Molekel 4 bzw. 6 Vinylchlorid-Einheiten des Polymeren, so daß man also auf das Vorherrschen stöchiometrisch zusammengesetzter Assoziate zu schließen hat.

Nach diesen Untersuchungen lag es nahe, das Verhalten von typischen Weichmachern in geeigneten Lösungsmitteln und bei Gegenwart von solchen Alkylchloriden zu untersuchen, die in ihrer Konstitution dem polymerisierten Vinylchlorid ähnlich sind, die also mit anderen Worten als niedermolekulare Modellsubstanzen des Polyvinylchlorid angesehen werden können.

Ähnliche Gedanken mögen einer jüngst erschienenen Arbeit von *H. Luther* und *W. Stein* (2) zugrundeliegen, die über ultrarot-spektroskopische Untersuchungen an homologen Phthalsäureestern in Hexan, Chloroform und auch in Polyvinylchlorid berichtet. Unabhängig davon haben wir Molekulargewichtsbestimmungen auf kryoskopischem Wege vorgenommen mit dem Ziel, über das Assoziationsverhalten der interessierenden Substanzen Aufschluß zu bekommen, und möchten hier über die dabei gewonnenen Ergebnisse berichten.

I.

Die kryoskopischen Untersuchungen wurden durchgeführt in Cyclohexan als Lösungsmittel.

Dieses erschien uns deshalb besonders geeignet, weil es eine verhältnismäßig hohe molare Gefrierpunktserniedrigung (20,4 °C pro Mol Gelöstem/kg Cyclohexan) mit nur geringer entassoziierender Wirkung auf gelöste Molekeln verbindet. Wir konnten daher hoffen, etwa bestehende zwischenmolekulare Wechselwirkungen in diesem Lösungsmittel am ehesten zu erfassen.

Zur Durchführung der Messungen wurde die lange bewährte, von *E. Beckmann* (3) vorgeschlagene Versuchsanordnung mit elektromagnetischer Rührvorrichtung verwendet, an der nur geringe Ergänzungen vorgenommen wurden[1]). Das *Beckmann*-Thermometer hatte $^1/_{100}$-Gradeinteilung, $^1/_{1000}$ Grade konnten bei Ablesung mit einer Lupe noch geschätzt werden. Der Kühlmantel bestand aus einem Durchlaufgefäß, das an einen Kältethermostaten angeschlossen war; seine Temperaturkonstanz betrug $\pm$ 0,1 °C. Bei Lösungen mit einer Gefrierpunktserniedrigung bis zu 2 °C wurde der Kühlmantel auf + 1 °C, bei größerer Gefrierpunktserniedrigung auf — 1 °C eingestellt. Vor Durchführung einer jeden Meßreihe wurde der Gefrierpunkt des Lösungsmittels wiederholt gemessen und erst dann mit dem Eintragen der zu untersuchenden Substanz begonnen. Ferner wurde darauf geachtet, daß die Unterkühlung in jedem Falle möglichst gleich groß war.

[1]) Eine detaillierte Beschreibung der benutzten Apparatur findet sich bei *A. Hartmann*, Dissertation TH. (Hannover 1953).

Wegen des Temperaturganges der gefrierenden Lösung, und weil deren jeweilige Gefriertemperatur nur selten mit der Konvergenztemperatur (4) des Apparates übereinstimmt, sind die erhaltenen Werte für die Gefrierpunktserniedrigung noch mit kleinen Fehlern behaftet. Um diese auszuschalten, wurde eine Eichung der Apparatur mit Triphenylmethan vorgenommen. Letzteres wurde sowohl von anderen Autoren (5) als auch von uns selbst (6) bereits für den gleichen Zweck mit Erfolg verwendet, da es als sicher gelten darf, daß diese Substanz keine merkliche Eigenassoziation zeigt.

Eine Eichung mit Triphenylmethan empfiehlt sich ferner auch deshalb, weil die *Raoult*sche Gleichung, mit deren Hilfe man sonst aus der gemessenen Gefrierpunktserniedrigung die Zahl der in Lösung befindlichen osmotisch wirksamen Teilchen berechnet, nur für genügend verdünnte Lösungen Gültigkeit hat. Auf dem Wege über eine direkte Eichung der Apparatur umgeht man die Schwierigkeiten, die sich sonst bei der Auswertung der für weniger verdünnte Lösungen erhaltenen Versuchsdaten ergeben würden.

Die Eichkurve schließt sich bis zu einer Konzentration von etwa 0,1 Mol/kg Cyclohexan dem theoretisch zu erwartenden Verlauf mit Abweichungen bis zu 0,02° C an. Erst bei höheren Konzentrationen trennt sie sich vom theoretischen Verlauf der Kurve und ergibt bei der Konzentration von 0,2 Mol/kg eine um ca. 5% niedrigere Gefrierpunktserniedrigung, als theoretisch zu erwarten wäre. Diese Abweichung entspricht unseres Erachtens der begrenzten Gültigkeit der *Raoult*schen Gleichung. Der obere Teil der Eichkurve ist in Abb. 3 mit dargestellt.

Die verwendeten Ester wurden teils käuflich erworben, teils nach gebräuchlichen Methoden selbst hergestellt und gereinigt. Die aliphatischen Chlorverbindungen wurden aus den entsprechenden käuflichen Alkoholen durch Einwirkung von Thionylchlorid und anschließende Reinigung erhalten.

II.

In Abb. 1 sind nun die Assoziationskurven der untersuchten homologen Phthalsäureester wiedergegeben, während Abb. 2 die Eigenassoziation der Phosphorsäureester zeigt.

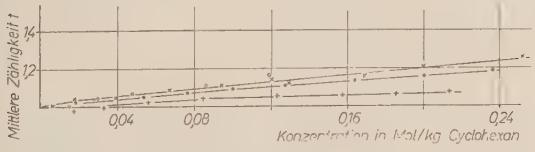


Abb. 1. Mittlere Zähligkeit von Phthalsäureestern in Abhängigkeit von der eingewogenen Konzentration.
oo Dimethylphthalat × × Diäthylphthalat
.. Di-n-butylphthalat + + Di-n-octylphthalat

Als Ordinate wurde jeweils die gefundene mittlere Zähligkeit $f = \frac{M_{gef}}{M_0}$ (M_0 = Molgewicht der Einermolekel) als Funktion der aus der Einwaage berechneten Esterkonzentration (Mol/kg Cyclohexan) aufgetragen.

Wie die graphischen Darstellungen erkennen lassen, ist unter den Phthalsäureestern die Assoziation des Dimethylesters am stärksten[2]). Mit Verlängerung des aliphatischen Restes nimmt die Assoziation stufenweise ab, eine Erscheinung, die man als sterische Abschirmung der C=O-Gruppe bei größer werdenden aliphatischen Anteilen verstehen kann.

Ähnlich liegen die Verhältnisse bei den

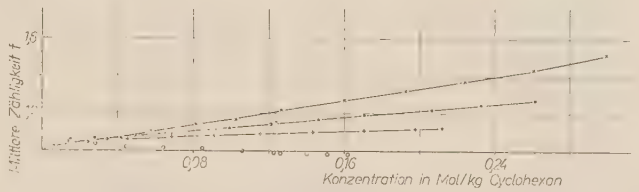


Abb. 2. Mittlere Zähligkeit von Phosphorsäureestern in Abhängigkeit von der eingewogenen Konzentration.
× × Trikresylphosphat .. Triäthylphosphat
+ + Tri-n-butylphosphat oo Tri-2-äthylhexylphosphat

untersuchten Phosphorsäureestern (Abb. 2). Auch hier nimmt die Assoziation bei Verlängerung der aliphatischen Ketten ab, so daß schon beim Trioctylphosphat keine Erhöhung der mittleren Zähligkeit über den Wert von 1,0 mehr festzustellen ist. Bemerkenswert erscheint die relativ starke Assoziationstendenz des Trikresylphosphates. Man hätte vermuten können, daß die sperrigen aromatischen Ringe eine sterische Abschirmung des polaren Molekelteiles und damit eine Schwächung der Assoziation bewirken. Die Assoziationskurve erreicht jedoch noch wesentlich höhere Zähligkeiten als die des Triäthylphosphates[3]).

Eine interessante Parallelität zu diesen Feststellungen ergeben nun die früher von uns ermittelten Lösungstemperaturen (1a), (1c) dieser Ester in Verbindung mit Polyvinylchlorid. In Tabelle 1 haben wir die bei einer Konzentration von 0,2 Mol/kg Cyclohexan bestimmte mittlere Zähligkeit f der einzelnen Ester dem jeweiligen Lösungspunkt des betreffenden Systems Ester/Polyvinylchlorid gegenübergestellt.

Aus den aufgeführten Zahlen geht hervor, daß innerhalb einer Reihe homologer Ester der Lösungspunkt um so niedriger liegt – die Wechselwirkung zwischen Weichmacher und Polymerem also um so ausgeprägter ist –, je mehr der betreffende Ester zur Eigenassoziation

[2]) Die Kurve endet wegen der beschränkten Löslichkeit des Esters bei verhältnismäßig niedriger Konzentration.

[3]) Die Assoziationsneigung der Phosphorsäureester beruht wohl ohne Zweifel auf den O=P-Gruppen. Wir halten es für möglich, daß bei Gegenwart aromatischer Ringe im Molekül die Elektronenverteilung im Bereich der O=P-Gruppe durch innermolekulare Elektronenverschiebung verändert und auf diesem Wege auch die Stärke der Assoziation beeinflußt wird.

Tabelle 1

Ester	$f_{0,2}$	Lösungspunkt im System Ester/Polyvinylchlorid in °C
Dimethylphthalat	ca. 1,25*)	140
Diäthylphthalat	1,20	143
Dibutylphthalat	1,16	145
Di-n-octylphthalat	1,07	155
Trikresylphosphat	1,33	140
Triäthylphosphat	1,21	ca. 140
Tributylphosphat	1,12	155
Tri-2-äthylhexylphosphat	1,00	176

*) Geschätzt wegen zu geringer Löslichkeit des Esters.

neigt. Insbesondere ist hervorzuheben, daß auch die oben erwähnte besonders hohe Assoziationsneigung des Trikresylphosphates mit einem entsprechend niedrigen Lösungspunkt des Systems Trikresylphosphat/Polyvinylchlorid einhergeht.

Die hier beobachteten Verhältnisse lassen sich offenbar nicht mit der von anderen Autoren mehrfach ausgesprochenen Ansicht (2), (7) vereinen, eine verstärkte Eigenassoziation insbesondere des Dimethyl- und Diäthylphthalates führe zu verminderter Wechselwirkung dieser Molekeln mit Polyvinylchlorid. Wir möchten in diesem Zusammenhang daran erinnern, daß schon *W. Hückel* und Mitarb. (8) bei alicyclischen Alkoholen eine ausgeprägte Parallelität zwischen dem Vermögen dieser Alkohole zur Eigenassoziation und ihrer Reaktionsfähigkeit anderen Molekeln (z. B. Säuren) gegenüber nachgewiesen haben. Sie deuteten diese Erscheinung in dem Sinne, daß eine vorhandene sterische Abschirmung eben sowohl die Wechselwirkung mit gleichen Molekeln als auch die mit andersartigen erschwert, und in analoger Weise möchten wir auch die hier vorgetragenen Verhältnisse verstehen[4]).

III.

Nachdem die Eigenassoziation mehrerer Phthalate und Phosphate in der oben geschilderten Form von uns in Erfahrung gebracht worden war, gingen wir dazu über, die Mischassoziation dieser Ester mit aliphatischen Chlorverbindungen zu untersuchen. Als Modellsubstanz für Polyvinylchlorid schien uns insbesondere das 1,3-Dichlorbutan geeignet zu sein.

Wir gingen dabei von einer Lösung z. B. des 1,3-Dichlorbutans in Cyclohexan von bekannter Konzentration und gemessenem Gefrierpunkt aus und ermittelten die Gefrierpunktserniedrigung bei allmählich steigender Zugabe des jeweiligen Esters. Eine zwischenmolekulare Wechselwirkung zwischen Modellsubstanz und Ester sollte sich dann in einer zu geringen Gefrierpunktserniedrigung zu erkennen geben. Wenn sich nämlich Estermolekeln mit solchen des 1,3-Dichlorbutans zu Mischassoziaten vereinigen, wird die Zahl n der in der Lösung vorhandenen osmotisch wirksamen Teilchen vermindert. Infolgedessen wird sich ein n-Wert ergeben, der kleiner ist als der aus der Substanzeinwaage unter Berücksichtigung der bekannten Eigenassoziation des Esters berechnete.

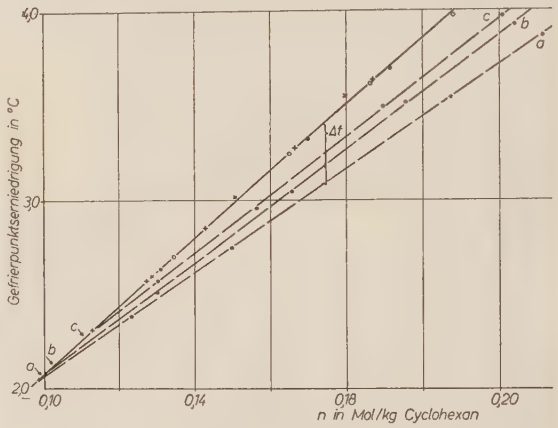


Abb. 3. Gefrierpunktserniedrigung in Abhängigkeit von der (berechneten) Konzentration „physikalischer" Molekeln (n).
++ Triphenylmethan
oo o-Dichlorbenzol/Diäthylphthalat
.. 1,3-Dichlorbutan/o-Dichlorbenzol
× × o-Dichlorbenzol/1,3-Dichlorbutan
a) 1,3-Dichlorbutan/Trikresylphosphat
b) 1,3-Dichlorbutan/Triäthylphosphat
c) 1,3-Dichlorbutan/Tri-2-äthylhexylphosphat
Die Gefrierpunktserniedrigung der vorgelegten 1,3-Dichlorbutan-Lösung, von der die gestrichelten Kurven ausgehen, ist jeweils durch Pfeil gekennzeichnet.

Zur Erläuterung möge Abb. 3 dienen, in der der obere Teil der Eichkurve dargestellt ist (durchgezogene Linie). Die Konzentration der Ausgangslösung an 1,3-Dichlorbutan wurde so eingestellt, daß sich eine Gefrierpunktserniedrigung von etwas über 2 °C ergab[5]). Bei der nun erfolgenden Zugabe einer indifferenten Substanz sollte man erwarten, daß die Gefrierpunktserniedrigung der Lö-

[4]) Damit soll natürlich nicht gesagt sein, daß die Fähigkeit einer Verbindung zur Eigenassoziation etwa Voraussetzung sei für die Betätigung von Wechselwirkungskräften zwischen dieser Verbindung und Polyvinylchlorid.

[5]) Es darf nicht unerwähnt bleiben, daß bei den hier untersuchten aliphatischen Chloriden die molare Gefrierpunktserniedrigung in Cyclohexan zwar unabhängig von deren Konzentration ist, aber nicht den sonst beobachteten Wert von 20,4 °C erreicht. Diese Erscheinung ist bei Cyclohexan als Lösungsmittel häufig und schon seit langem bekannt (9), sie hat mit einer Assoziation der betreffenden Stoffe nichts zu tun. Zur rechnerischen Auswertung in Verbindung mit der Triphenylmethan-Eichkurve wurde daher bei den untersuchten aliphatischen Chloriden so verfahren, als besäßen sie ein entsprechend höheres Molekül-Gewicht.

sung entsprechend der Eichkurve zunimmt. Wir haben dies zunächst an mehreren Stoffpaaren, bei denen wir annahmen, daß keine merklichen zwischenmolekularen Wechselwirkungen auftreten, nachgeprüft und in der Tat eine sehr gute Übereinstimmung der Meßpunkte mit der Eichkurve gefunden. Abb. 3 enthält als Belege Messungen an den Stoffpaaren o-Dichlorbenzol/Diäthylphthalat, 1,3-Dichlorbutan/o-Dichlorbenzol und o-Dichlorbenzol/1,3-Dichlorbutan.

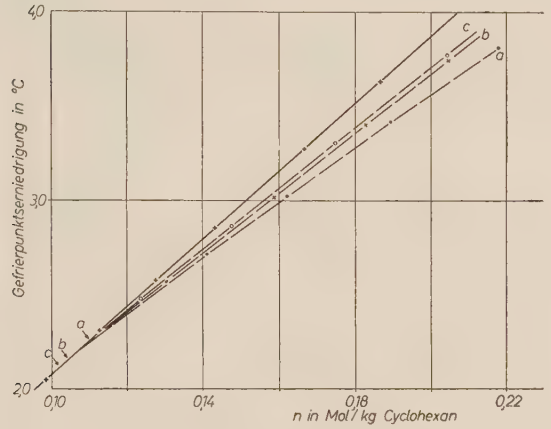


Abb. 4. Gefrierpunktserniedrigung in Abhängigkeit von der (berechneten) Konzentration „physikalischer" Molekeln (n).
a) 1,3-Dichlorbutan/Diäthylphthalat
b) 1,3-Dichlorbutan/Di-n-butylphthalat
c) 1,3-Dichlorbutan/Di-n-octylphthalat
Die Gefrierpunktserniedrigung der vorgelegten 1,3-Dichlorbutan-Lösung, von der die gestrichelten Kurven ausgehen, ist jeweils durch Pfeil gekennzeichnet.

Wesentlich andere Ergebnisse erhält man nun bei Hinzufügen von Phthalsäure- oder Phosphorsäureestern zu der vorgelegten Lösung von 1,3-Dichlorbutan. Die jeweils gefundene Gefrierpunktserniedrigung bleibt hinter der berechneten dann um teilweise recht erhebliche Beträge zurück. In Abb. 3 sind als gestrichelte Linien die mit Phosphorsäureestern gewonnenen Versuchsdaten wiedergegeben, indem auf der Abszisse die unter Berücksichtigung der Eigenassoziation der Ester errechnete Zahl (n) „physikalischer" Molekeln aufgetragen wurde. Abb. 4 enthält die entsprechenden Untersuchungen an Phthalsäureestern. Eine Betrachtung dieser Darstellung zeigt ohne weiteres, daß der betreffende Effekt weit außerhalb des durch Meßfehler bewirkten Streubereiches liegt.

Weiterhin geht aus den Abb. 3 und 4 – deutlicher allerdings noch aus den in Tab. 2 aufgeführten zahlenmäßigen Ergebnissen – hervor, daß das Ausmaß, in dem die gestrichelten Kurvenzüge von der Eichkurve abweichen, sich wiederum in der Reihenfolge Dioctylphthalat – Dibutylphthalat – Diäthylphthalat steigert, und analog dazu ist unter den Phosphorsäureestern beim Trikresylphosphat die Abweichung von der Eichkurve am stärksten. Wir finden also die gleiche Reihenfolge wie oben hinsichtlich

Tabelle 2

Alle Konzentrationen sind in Mol/kg Cyclohexan angegeben

Substanzpaar							Konzentr. d. vorgelegten Lösung
1,3-Dichlorbutan/ Trikresylphosphat	Konzentr. an Trikresylphosphat	0,0250	0,0549	0,0926	0,1305	0,1680	0,1556
	Δt in °C	0,115	0,235	0,351	0,447	0,542	1,3-Dichlor-
	Δn	0,0051	0,0129	0,0197	0,0255	0,0310	butan
	$\Delta n'$	0,0055	0,0149	0,0254	0,0358	0,0475	
1,3-Dichlorbutan/ Triäthylphosphat	Konzentr. an Triäthylphosphat	0,0290	0,0689	0,1047	0,1403		0,1602
	Δt in °C	0,113	0,210	0,270	0,360		1,3-Dichlor-
	Δn	0,0062	0,0118	0,0154	0,0203		butan
	$\Delta n'$	0,0067	0,0138	0,0189	0,0256		
1,3-Dichlorbutan/Tri-2-äthylhexylphosphat	Konzentr. an Tri-2-äthylhexylphosphat	0,0195	0,0455	0,0786	0,1094		0,1745
	Δt in °C	0,054	0,140	0,193	0,250		1,3-Dichlor-
	Δn	0,0029	0,0078	0,0109	0,0142		butan
	$\Delta n'$	0,0029	0,0078	0,0109	0,0142		
1,3-Dichlorbutan/Diäthylphthalat	Konzentr. an Diäthylphthalat	0,0320	0,0550	0,0860	0,1206		0,1734
	Δt in °C	0,102	0,173	0,259	0,366		1,3-Dichlor-
	Δn	0,0057	0,0096	0,0147	0,0207		butan
	$\Delta n'$	0,0061	0,0106	0,0170	0,0252		

Tabelle 2 (Fortsetzung)

Substanzpaar							Konzentr. d. vorgelegten Lösung
1,3-Dichlorbutan/Di-n-butylphthalat	Konzentr. an Di-n-butylphthalat	0,0261	0,0563	0,0831	0,1090		0,1622
	Δt in °C	0,050	0,110	0,153	0,185		
	Δn	0,0027	0,0062	0,0086	0,0108		1,3-Dichlorbutan
	$\Delta n'$	0,0029	0,0067	0,0097	0,0126		
1,3-Dichlorbutan/Di-n-octylphthalat	Konzentr. an Di-n-octylphthalat	0,0212	0,0458	0,0745	0,1058		0,1593
	Δt in °C	0,022	0,076	0,120	0,172		1,3-Dichlorbutan
	Δn	0,0012	0,0042	0,0067	0,0099		
	$\Delta n'$	0,0012	0,0043	0,0071	0,0104		
Diäthylphthalat/ 1,3-Dichlorbutan	Konzentr. an 1,3-Dichlorbutan	0,0271	0,0666	0,1049	0,1614		0,1202
	Δt in °C	0,062	0,140	0,208	0,298		Diäthylphthalat
	Δn	0,0033	0,0077	0,0117	0,0171		
	$\Delta n'$	0,0050	0,0118	0,0187	0,0284		
1,2,3,-Trichlorpropan/ Diäthylphthalat	Konzentr. an Diäthylphthalat	0,0325	0,0629	0,0937	0,1283		0,1517
	Δt in °C	0,110	0,193	0,256	0,325		1,2,3-Trichlorpropan
	Δn	0,0061	0,0107	0,0145	0,0201		
	$\Delta n'$	0,0065	0,0119	0,0171	0,0248		
1,2,3-Trichlorpropan/ Di-n-octylphthalat	Konzentr. an Di-n-octylphthalat	0,0235	0,0539	0,0842	0,1129		0,1635
	Δt in °C	0,093	0,166	0,229	0,309		1,2,3-Trichlorpropan
	Δn	0,0051	0,0093	0,0131	0,0175		
	$\Delta n'$	0,0052	0,0096	0,0139	0,0188		
1,2,3-Trichlorpropan/ Trikresylphosphat	Konzentr. an Trikresylphosphat	0,0281	0,0773	0,1239	0,1594		0,1532
	Δt in °C	0,217	0,406	0,539	0,594		1,2,3-Trichlorpropan
	Δn	0,0118	0,0228	0,0306	0,0341		
	$\Delta n'$	0,0128	0,0279	0,0419	0,0508		
1,2,3-Trichlorpropan/ Triäthylphosphat	Konzentr. an Triäthylphosphat	0,0269	0,0661	0,1085	0,1508		0,1444
	Δt in °C	0,280	0,470	0,577	0,642		1,2,3-Trichlorpropan
	Δn	0,0152	0,0261	0,0326	0,0367		
	$\Delta n'$	0,0157	0,0285	0,0371	0,0488		
1,2,3-Trichlorpropan/ Tri-2-äthylhexylphosphat	Konzentr. an Tri-2-äthylhexylphosphat	0,0226	0,0443	0,0708	0,0968	0,1260	0,1510
	Δt in °C	0,230	0,347	0,434	0,496	0,548	1,2,3-Trichlorpropan
	Δn	0,0124	0,0191	0,0243	0,0281	0,0312	
	$\Delta n'$	0,0124	0,0191	0,0243	0,0281	0,0312	
Triäthylphosphat/ 1,2,3-Trichlorpropan	Konzentr. an 1,2,3-Trichlorpropan	0,0253	0,0556	0,1020	0,1582		0,1238
	Δt in °C	0,136	0,276	0,470	0,712		Triäthylphosphat
	Δn	0,0074	0,0151	0,0263	0,0405		
	$\Delta n'$	0,0108	0,0222	00,384	0,0597		
2-Methyl-2,4-dichlorpentan/Trikresylphosphat	Konzentr. an Trikresylphosphat	0,0229	0,0496	0,0670	0,1032		0,1051
	Δt in °C	0,031	0,047	0,079	0,094		2-Methyl-2,4-dichlorpentan
	Δn	0,0017	0,0026	0,0043	0,0054		
	$\Delta n'$	0,0018	0,0029	0,0055	0,0073		
2-Methyl-2,4-dichlorpentan/Diäthylphthalat	Konzentr. an Diäthylphthalat	0,0309	0,0533	0,0799	0,1057		0,1085
	Δt in °C	—0,004	0,008	0,026	0,046		2-Methyl-2,4-dichlorpentan
	Δn	—	0,004	0,0015	0,0026		
	$\Delta n'$	–	0,0004	0,0018	0,0032		

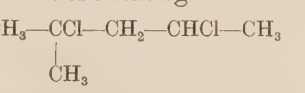
der Eigenassoziation der Ester. Deutet man den geschilderten Befund als Assoziation zwischen den Molekeln der aliphatischen Chlorverbindung und denen des jeweiligen Esters, so bestätigt sich damit wiederum die oben besprochene Parallelität zwischen Eigen- und Fremdassoziation.

Aus der ermittelten Temperaturdifferenz Δt (s. Abb. 3) läßt sich die diesem Δt-Wert entsprechende Zahl Δn „physikalischer" Molekeln und daraus unter Berücksichtigung der jeweiligen Eigenassoziation des Esters die Zahl $\Delta n'$ der „chemischen" Estermolekeln berechnen, die infolge Assoziation mit dem 1,3-Dichlorbutan als osmotisch wirksame Teilchen „verschwunden" sind. Tabelle 2 enthält diese Zahlenwerte für die in Betracht kommenden Stoffpaare[6]).

Verfolgt man den Gang der $\Delta n'$-Werte, so bemerkt man, daß diese ungefähr proportional der jeweiligen Esterkonzentration ansteigen und daß der $\Delta n'$-Wert bis zu ca. 30% der Einwaage an Ester betragen kann[7]) (s. die für Trikresylphosphat gültigen Daten). In Anbetracht dieser Zahlen fällt es schwer, der von *H. Luther* und *W. Stein* (2) gegebenen Deutung ihrer Ergebnisse zuzustimmen, nach der die Wechselwirkungen zwischen Polyvinylchlorid und Weichmachern sich lediglich in statistischen Nahordnungen der Molekeln äußern und stöchiometrische Mengenverhältnisse keine Rolle spielen sollen. Unseres Erachtens ist bei so beträchtlicher Mischassoziation schon in relativ verdünnter Lösung die Annahme stöchiometrisch zusammengesetzter Übermoleküle kaum zu umgehen[8]). Wir möchten es daher nicht für ausgeschlossen halten, daß die ultrarot-spektroskopischen Untersuchungen der genannten Autoren doch eine Deutung zulassen, die mit den hier vorgetragenen Ergebnissen in Übereinstimmung steht.

In Tabelle 2 sind weiterhin Daten aufgeführt, die mit 1, 2, 3-Trichlorpropan als Modellsubstanz erhalten wurden. Sie zeigen ebenfalls deutliche zwischenmolekulare Wechselwirkungen. Die Abstufung innerhalb homologer Ester ist zwar weniger ausgeprägt, aber durchaus noch zu erkennen.

Wendet man sich der Frage zu, von welchen Molekülstellen die zwischenmolekularen Wechselwirkungen ausgehen, so dürfte wohl außer Zweifel liegen, daß dies auf seiten der Ester die C=O- bzw. die P=O-Gruppe ist. Hinsichtlich des Polyvinylchlorid und des Polyvinylacetat hatten wir bereits früher die Möglichkeit in Betracht gezogen (11), daß an der Kohlenstoffkette sitzende H-Atome durch die Nachbarschaft des Substituenten vielleicht zu einer Wechselwirkung mit dem Sauerstoff des Weichmachers aktiviert werden. Um dieser Vorstellung nachzugehen, haben wir die Verbindung



in die Untersuchungen einbezogen, bei der das eine der in Nachbarschaft zum Cl befindlichen H-Atome durch eine Methylgruppe ersetzt ist. Tatsächlich konnten wir beobachten, daß bei dieser Modellsubstanz die Gefrierpunktserniedrigung in Verbindung mit Trikresylphosphat und Diäthylphthalat in Cyclohexan einen beinahe normalen Verlauf nimmt. Die betreffenden Zahlen sind aus Tabelle 2 zu entnehmen; aus den dort aufgeführten Werten für Δt bzw. $\Delta n'$ geht hervor, daß die entsprechenden Meßpunkte der Triphenylmethan-Eichkurve schon recht nahe kommen. Es ist daher auf eine wesentlich geringere Wechselwirkung zwischen dieser Verbindung und jenen Estern zu schließen.

Herr cand. chem. *K. Albien* übernahm die präparative Darstellung der benötigten organischen Verbindungen. Ihm sei auch an dieser Stelle für seine Mithilfe gedankt.

Zusammenfassung

Die vorliegende Abhandlung beschäftigt sich mit Untersuchungen über die Eigen- und Fremdassoziation einiger Phosphor- und Phthalsäureester mittels kryoskopischer Molekulargewichtsbestimmungen in Cyclohexan als Lösungsmittel.

Es wird gezeigt, daß innerhalb der homologen Reihen dieser Ester die bei den niederen Gliedern bestehende Eigenassoziation mit länger werdenden Kohlenwasserstoff-Ketten abnimmt. Das in die Untersuchung einbezogene Trikresylphosphat zeigt eine

[6]) Es sei angemerkt, daß die errechneten Zahlenwerte für $\Delta n'$ sich mit der Zusammensetzung des unterstellten Molekelassoziates ändern. Die hier mitgeteilten Zahlen beziehen sich auf Assoziation je einer Estermolekel mit einem Molekül 1,3-Dichlorbutan bzw. 1,2,3-Trichlorpropan. Da weiterhin die in Fußnote 5 erwähnten Verhältnisse wahrscheinlich noch eine Erhöhung der $\Delta n'$-Werte zur Folge haben (es ist anzunehmen, daß die Molekelaggregate nicht die kryoskopische Anomalie der Alkylchloride zeigen!), wurde von weiterer rechnerischer Auswertung (Anwendung des Massenwirkungsgesetzes) zunächst abgesehen.

[7]) Wenn unsere vorangegangenen Untersuchungen es auch als wahrscheinlich erscheinen lassen, daß die im System Polyvinylchlorid/Weichmacher angenommenen Solvate bei Raumtemperatur noch keine wesentliche Dissoziation zeigen, durfte man wohl kaum erwarten, daß diese Vorstellung sich auf die entsprechenden Assoziate zwischen Modellsubstanz und Ester übertragen läßt, wenn diese – wie hier – in verdünnter Lösung vorliegen.

[8]) Vgl. hierzu die zusammenfassende Darstellung von *R. Wolff* (10), dort weitere Literatur.

Eigenassoziation, die bemerkenswerter Weise stärker ist als die der aliphatischen Phosphorsäureester.

Es ergibt sich innerhalb der beiden Esterreihen eine Parallele zwischen der Eigenassoziation der einzelnen Ester und ihrer Wechselwirkung mit Polyvinylchlorid. Diese wird auf Grund des von *W. Hückel* und Mitarb. an anderen Beispielen aufgezeigten Zusammenhanges zwischen Eigenassoziation und chemischer Reaktionsfähigkeit gedeutet.

Als Modellverbindung für Polyvinylchlorid wird das 1,3-Dichlorbutan und das 1,2,3-Trichlorpropan verwendet. Die kyroskopischen Versuchsergebnisse deuten darauf hin, daß in gemischten Lösungen dieser Chlorverbindungen mit Phthal- oder Phosphorsäureestern ein deutlicher „Schwund" an osmotisch wirksamen Teilchen besteht. Dieser Befund wird als Hinweis auf eine bestehende Mischassoziation zwischen Modellverbindung und Ester gedeutet. Die Versuchsergebnisse zeigen, daß die Intensität dieser Mischassoziation innerhalb der beiden Esterreihen in dem gleichen Sinne fortschreitet, wie dies hinsichtlich der Eigenassoziation festgestellt wurde.

Eine Modellverbindung, bei der das eine der in Nachbarschaft zum Cl befindlichen H-Atome durch eine Methylgruppe ersetzt worden ist, läßt allenfalls eine geringe Mischassoziation erkennen. Vielleicht darf dies so gedeutet werden, daß die betreffenden H-Atome den Ausgangspunkt für die Wechselwirkung mit esterartigen Verbindungen bilden.

Schrifttum

1) *Hartmann, A.*, Kolloid-Z. a) **142**, 123 (1955); b) **148**, 30 (1956); c) **156**, 132 (1958).
2) *Luther, H.* und *W. Stein*, Z. Elektrochem. **60**, 1115 (1956).
3) *Beckmann, E.*, Z. phys. Chem. **21**, 239 (1896); **44**, 172 (1904).
4) *Jellinek, K.*, Lehrb. der phys. Chem. Bd. 2, S. 797 (Stuttgart 1928).
5) *Berger, E.*, Z. phys. Chem. B **28**, 100 (1934). – *Wolf, K. L.*, und *G. Metzger*, Ann. **563**, 157 (1949).
6) *Scheele, W.* und *A. Hartmann*, Kolloid-Z., **131**, 126 (1953).
7) *Würstlin, F.* und *H. Klein*, Kunststoffe **42**, 445 (1952).
8) *Hückel, W.*, *Kumetat* und *Preuß*, Ann. **517**, 229 (1935).
9) *Hückel, W.*, *Kumetat* und *Severin*, Ann. **518**, 184 (1935); *Mascarelli, L.*, Atti R. Accad. dei Liucei, Roma (5) 16 I, 924 (1907); 17 II, 494 (1907).
10) *Wolff, R.*, Angew. Chem. **67**, 89 (1955).
11) *Hartmann, A.*, Kolloid-Z. **153**, 157 (1957).

Aus dem Laboratorium für Kunststoffe der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin

Zur phänomenologischen Theorie der Visko-Elastizität

III. Die lineare Theorie der Relaxation anisotroper Medien

Von Siegfried Kästner

Mit 6 Abbildungen und 6 Tabellen

(Eingegangen am 8. Februar 1957)

1. Einleitung

In einer früheren Arbeit (1) wurden im Rahmen einer zusammenfassenden Darstellung einige Ergänzungen zu den Grundlagen der linearen *skalaren* Theorie der mechanischen Relaxation[1]) mitgeteilt. Darauf aufbauend soll im folgenden die lineare tensorielle Relaxationstheorie entwickelt werden, die dem tatsächlichen Verhalten der Materie besser gerecht wird.

Es interessiert hierbei zunächst in der Hauptsache die Behandlung isotroper Stoffe. Die Struktur der entsprechenden Theorie tritt jedoch am klarsten in Erscheinung, wenn man ganz allgemein anisotrope Medien in Betracht zieht. Im mechanischen Fall gilt nämlich im Gegensatz zum elektrischen (und optischen) Gebiet die Tensorgrundgleichung für anisotrope Medien im Prinzip auch für den Spezialfall der Isotropie. Beim isotropen Körper hat lediglich der den Zusammenhang zwischen Deformation und Spannung vermittelnde Tensor vierter Stufe eine sehr spezielle Gestalt, wodurch seine geometrische Struktur nicht mehr deutlich in Erscheinung tritt. Neben diesen theoretischen Gesichtspunkten fordern aber auch praktische Erwägungen eine Behandlung anisotroper Stoffe. In diesem Zusammenhang sei nur an die Deutung von Schwingungsmessungen an Hochpolymeren bei gleichzeitig wirksamer Zug- und Druckbeanspruchung (2) erinnert.

Im folgenden soll deshalb ganz allgemein die *lineare Relaxationstheorie anisotroper Medien* dargestellt werden. Vom thermodynamischen Standpunkt[1a]) wird dabei – wie bei der skalaten Theorie (1) – neben der *reinen Relaxation* das gleichzeitige Auftreten von *innerer Reibung* berücksichtigt.

Den ersten Ansatz zu diesem Thema enthält eine Arbeit von *Simha* (3).

Er betrachtet die Spannungsrelaxation und gibt für ein Medium mit einem diskreten Relaxationsspektrum den Spannungsverlauf bei beliebig vorgegebener Deformation an. Gewisse Verbesserungen der Theorie von

[1]) Der Begriff Relaxation wird auf dem Gebiete der mechanischen Vorgänge im allgemeinen und auch in dieser Arbeit in zweifacher Bedeutung verwendet. Im *weiteren* Sinne nennt man Relaxation die Gesamterscheinung von Spannungs- und Deformationsrelaxation. Im *engeren* Sinne versteht man darunter nur die Spannungsrelaxation, während die Deformationsrelaxation als Retardation bezeichnet wird. Aus dem Zusammenhang ist jedoch stets ersichtlich, in welchem Sinne es gemeint ist.

[1a]) Die thermodynamischen Grundlagen dieser Theorie werden an anderer Stelle mitgeteilt: *Kästner, S.*, Ann. Phys. (6) (im Druck).

Simha hat *Alfrey* (4) mitgeteilt, bei der Anwendung beschränkt er sich jedoch auf die Behandlung isotroper, inkompressibler Stoffe. Die allgemeine thermodynamische Theorie der reinen Relaxation wurde von *Meixner* (5) entwickelt, während die Beziehungen der isothermen Relaxation unter Berücksichtigung der inneren Reibung von *Biot* (5a) angegeben wurden. Den Spezialfall isotroper Stoffe haben *Skudrzyk* (6), *Sips* (7), *Mandel* (8) und *Schwarzl* (9) behandelt.

Bei der Darstellung der allgemeinen tensoriellen Theorie werden im folgenden gegenüber der skalaren Behandlung einige neue Begriffe eingeführt. Den Zusammenhang zwischen Deformation und Spannung vermittelt bei sprungförmiger Erregung der *Fundamentaltensor*. Bei sinusförmiger Erregung wird die Verkoppelung durch den komplexen *Modultensor* hergestellt. Schließlich gewinnt man durch integrale Darstellung des Fundamentaltensors und des Modultensors den *Spektraltensor*. Um zu einer übersichtlichen Formulierung zu gelangen, wird die Indexschreibweise des allgemeinen Tensorkalküls (10, 11) verwendet. Damit gelten die aufgestellten Beziehungen unabhängig vom speziell betrachteten Koordinatensystem.

Voraussetzung für die Anwendung der *linearen* Theorie ist die Gültigkeit des *Boltzmann*schen Superpositionsprinzips.

2. Die Beziehung zwischen Deformations- und Spannungstensor bei rein-elastischen Festkörpern

Es soll zunächst das bekannte Verhalten rein-elastischer Medien (10, 12) kurz erläutert werden, da hierbei der geometrische Charakter der anschließend bei der Theorie der Relaxation einzuführenden Größen und ihre Symmetrieeigenschaften deutlich in Erscheinung treten.

Es werde ein differentielles Volumenelement betrachtet. Sämtliche auftretenden Zustandsänderungen sollen isotherm bzw. adiabatisch verlaufen. Zur Beschreibung des in einem Festkörper vorliegenden Dehnungszustandes dient der Deformationstensor $D_{\varkappa\lambda}$, der durch (kovariante) Ableitung des Verschiebungsvektors $V_\varkappa$ gewonnen wird.

$$D_{\varkappa\lambda} = \frac{1}{2}(V_{\varkappa;\,\lambda} + V_{\lambda;\,\varkappa}).^{2)} \qquad [1]$$

Er ist nach Definition symmetrisch gebaut

$$D_{\varkappa\lambda} = D_{\lambda\varkappa}. \qquad [2]$$

Andererseits vermittelt den Kraftverlauf im Festkörper der Spannungstensor $S_{\varkappa\lambda}$. Er ist auf Grund der Momentenbedingung ebenfalls von symmetrischer Gestalt

$$S_{\varkappa\lambda} = S_{\lambda\varkappa}. \qquad [3]$$

Für einen homogenen linearen Zusammenhang zwischen dem Deformations- und Spannungstensor sind bei vorgegebener Spannung folgende drei Beziehungen möglich:

$$D_{\varkappa\lambda} = E\, S_{\varkappa\lambda} \qquad [4\,\mathrm{I}]$$

$$D_{\varkappa\lambda} = E_{\varkappa}{}^{\mu}\, S_{\mu\lambda} \qquad [4\,\mathrm{II}]$$

$$D_{\varkappa\lambda} = E_{\varkappa\lambda}{}^{\mu\nu}\, S_{\mu\nu}. \qquad [4\,\mathrm{III}]$$

Hierbei wird die Verkopplung zwischen Deformation und Spannung im ersten Fall durch einen Skalar E hergestellt. Im zweiten Fall tritt statt dessen ein Tensor zweiter Stufe $E_{\varkappa}{}^{\lambda}$ auf, während im dritten Fall ein Tensor vierter Stufe $E_{\varkappa\lambda}{}^{\mu\nu}$ notwendig ist. Ein Vergleich zwischen diesen theoretisch möglichen Beziehungen und experimentellen Untersuchungen zeigt, daß die ersten beiden Fälle keine physikalische Bedeutung besitzen.

Sämtliche realen Festkörper – auch isotrope Stoffe – fallen in die letzte Gruppe. Im folgenden soll deshalb nur noch die Beziehung [4III] diskutiert werden.

Es wird zunächst der Tensor $E_{\varkappa\lambda}{}^{\mu\nu}$ etwas näher untersucht.

Im allgemeinen hat ein Tensor vierter Stufe 81 unabhängige Komponenten[3]), durch gewisse Symmetrieeigenschaften kann diese Zahl jedoch verringert werden. Der hier auftretende Tensor ist zunächst nach Definition symmetrisch in den beiden unteren Indizes auf Grund der gleichen Eigenschaft des Deformationstensors.

$$E_{\varkappa\lambda}{}^{\mu\nu} = E_{\lambda\varkappa}{}^{\mu\nu}. \qquad [5]$$

Zum anderen ist er aber auch in den beiden oberen Indizes symmetrisch gebaut, da ein antisymmetrischer Anteil bei der Summation keinen Beitrag liefern würde und ein beliebiger Tensor sich immer hinsichtlich zweier Indizes in einen symmetrischen und einen antisymmetrischen Teil zerlegen läßt.

$$E_{\varkappa\lambda}{}^{\mu\nu} = E_{\varkappa\lambda}{}^{\nu\mu}. \qquad [6]$$

Ein Tensor vierter Stufe mit diesen beiden Symmetrieeigenschaften hat nur noch 36 unabhängige Komponenten. In unserem Falle kommt noch eine weitere Symmetriebedingung hinzu. Aus der Forderung, daß die freie bzw. die innere Energie des elastischen Körpers eine Zustandsfunktion ist, folgt die Vertauschbarkeit der Reihenfolge der oberen und unteren Indizes.

$$E_{\varkappa\lambda}{}^{\mu\nu} = E^{\mu\nu}{}_{\varkappa\lambda} = E^{\mu\nu}_{\varkappa\lambda}. \qquad [7]$$

Damit verringert sich die Zahl der unabhängigen Komponenten von $E^{\mu\nu}_{\varkappa\lambda}$ für beliebig anisotrope Stoffe, also ein triklines System ohne Symmetrieachsen, auf 21 Größen.

Bestehen zusätzlich gewisse Symmetrieeigenschaften des Kristalles, so wird die

[2]) Bei der Indexschreibweise kennzeichnen bekanntlich obere bzw. untere griechische Indizes kontravariante bzw. kovariante Größen. Sie können die Werte 1, 2, 3 annehmen. Tritt ein bestimmter Index in einer Zeile gleichzeitig oben und unten auf, so muß summiert werden.

[3]) Diese Zahl gilt nur im dreidimensionalen Raum.

Zahl der unabhängigen Tensorkomponenten weiter eingeschränkt. Beim monoklinen System mit einer zweizähligen Symmetrieachse treten nur 13 Größen auf, beim rhombischen System mit zwei zweizähligen Symmetrieachsen 9, beim kubischen System mit drei vierzähligen miteinander vertauschbaren Drehachsen 3, beim isotropen Körper 2, und bei inkompressiblen isotropen Stoffen bleibt schließlich nur noch eine unabhängige Größe übrig.

Die Symmetrieeigenschaft [7] kann – wie schon angedeutet – durch die Schreibweise zum Ausdruck gebracht werden. An Stelle von Gl. [4 III] soll deshalb für die weiteren Rechnungen folgende Beziehung benutzt werden:

$$D_{\varkappa\lambda} = E^{\mu\nu}_{\varkappa\lambda}\, S_{\mu\nu}\,. \qquad [8]$$

Sind an Stelle der Spannungen die Deformationen vorgegeben, so erhält man die resultierende Spannung durch einen Tensor $\bar{E}^{\mu\nu}_{\varkappa\lambda}$ mit den gleichen Symmetrieeigenschaften wie $E^{\mu\nu}_{\varkappa\lambda}$

$$S_{\varkappa\lambda} = \bar{E}^{\mu\nu}_{\varkappa\lambda} D_{\mu\nu}\,, \qquad [9]$$

werden. Aus der Beziehung

$$E^{\mu\nu}_{\varkappa\lambda}\ \bar{E}^{\varrho\sigma}_{\mu\nu} = \delta^{\varrho}_{\varkappa}\,\delta^{\sigma}_{\lambda} \qquad [10]$$

kann man $\bar{E}^{\mu\nu}_{\varkappa\lambda}$ berechnen, falls $E^{\mu\nu}_{\varkappa\lambda}$ vorgegeben ist oder umgekehrt. Hierbei ist $\delta^{\lambda}_{\varkappa}$ der *Kronecker*-Tensor mit folgender Bedeutung:

$$\delta^{\lambda}_{\varkappa} = \begin{cases} 1 & \varkappa = \lambda \\ 0 & \varkappa \neq \lambda \end{cases}.$$

Die „quadratischen" Formen E, $\bar{E}$

$$E = E^{\mu\nu}_{\varkappa\lambda}\, S_{\mu\nu} S^{\varkappa\lambda} \qquad \bar{E} = \bar{E}^{\mu\nu}_{\varkappa\lambda}\, D_{\mu\nu} D^{\varkappa\lambda} \qquad [11]$$

sind im allgemeinen positiv definit, wobei im Spezialfall jedoch auch positiv semidefinites Verhalten auftreten kann.

3. Die Beziehung zwischen Deformations- und Spannungstensor bei relaxierenden Stoffen

Bei visko-elastischen Stoffen ist der Deformationstensor und der Spannungstensor ebenfalls symmetrisch gebaut (10). Sämtliche auftretenden Zustandsänderungen sollen wiederum isotherm bzw. adiabatisch verlaufen.

Durch Verallgemeinerung der Beziehung [4 I] kommt man zur skalaren Theorie der Relaxation, die z. B. für isotrope Körper bei Beschränkung auf reine Scherbeanspruchungen strenge Gültigkeit besitzt. Zur Behandlung beliebiger Scher- und Kompressionsvorgänge beim isotropen Körper und bei anisotropen Stoffen kann die Verallgemeinerung nur von Gl. [4III] und damit von Gl. [8] ausgehen. Dies soll im folgenden durchgeführt werden.

Es wird zunächst der Fall behandelt, daß die erregende Spannung oder Deformation sprungförmig verläuft. Dabei sind Ursache und Wirkung durch den *Fundamentaltensor*[4]) verknüpft. Danach wird auf sinusförmige Erregung eingegangen, wobei der komplexe *Modultensor* Ursache und Wirkung verkoppelt. Anschließend wird durch Integraldarstellung dieser beiden Größen der *Spektraltensor* gewonnen.

Sämtliche auftretenden Tensoren sind wie $E^{\mu\nu}_{\varkappa\lambda}$ bei rein-elastischen Stoffen von vierter Stufe und gehorchen den gleichen Symmetriebedingungen. Für die Symmetrieeigenschaft [7] ist dabei neben der analogen Symmetrie der freien bzw. der inneren Energie die Reziprozitotsbeziehung der Thermodynamik irreversibler Prozesse von *Onsager* (5) maßgebend, in der die Reversibilität der mikroskopischen Elemantarvorgänge (13) zum Ausdruck kommt. Mit Hilfe der Tensoren lassen sich analog zu Gl. [11] „quadratische" Formen bilden, auf deren Eigenschaften an dieser Stelle jedoch nicht eingegangen werden soll. An mathematischen Hilfsmitteln wird für die folgenden Rechnungen neben dem allgemeinen Tensoralkkül (10, 11) die *Laplace*- und *Stieltjes*-Transformation (14, 15) benötigt. Zur Abkürzung wird die Ableitung einer Funktion durch einen darübergesetzten Punkt gekennzeichnet. Formeln, in denen die Größe ε auftritt, sind als Grenzwert ε gegen Null aufzufassen.

4. Sprungförmige Erregung (Der Fundamentaltensor)

Es werde zunächst von den bekannten Ergebnissen der skalaren Theorie (1) ausgegangen. Wird an einen Körper eine Spannung $S_{\varkappa\lambda}$ gelegt, die über der Zeit t nach einem Einheitssprung $e_0(t)$ verläuft

$$S_{\varkappa\lambda}(t) = s_{\varkappa\lambda}\, e_0(t)\,, \qquad [12]$$

so folgt für die zugehörige Deformation $D_{\varkappa\lambda}$ eine Zeitabhängigkeit

$$D_{\varkappa\lambda}(t) = R(t)\, s_{\varkappa\lambda}\,, \qquad [13]$$

die durch die Retardations*kurve* R bestimmt wird. Die Beziehung [13] ist analog der Gleichung [4 I] gebaut. Bei der tensoriellen Theorie ist die Deformation jedoch im allgemeinsten Fall von sämtlichen Spannungskomponenten abhängig. Führen diese alle im Zeitpunkt $t = 0$ einen Einheitssprung von der Höhe $s_{\varkappa\lambda}$ durch, so kann die resultierende Deformation nur durch eine Summe über das Produkt von $s_{\varkappa\lambda}$ mit einem zeitabhängigen Tensor vierter Stufe beschrieben werden.

[4]) Nicht zu verwechseln mit dem *metrischen* Fundamentaltensor $g_{\varkappa\lambda}$.

Tabelle 1

Verlauf von Deformation bzw. Spannung bei sprungförmiger Erregung

	I. Retardation	II. Relaxation
Ursache	$S_{\varkappa\lambda}(t) = s_{\varkappa\lambda}\, e_0(t)$ [1, Ia]	$D_{\varkappa\lambda}(t) = d_{\varkappa\lambda}\, e_0(t)$ [1, IIa]
Wirkung	$D_{\varkappa\lambda}(t) = R^{\mu\nu}_{\varkappa\lambda}(t)\, s_{\mu\nu}$ [1, Ib]	$S_{\varkappa\lambda}(t) = \bar{R}^{\mu\nu}_{\varkappa\lambda}(t)\, d_{\mu\nu}$ [1, IIb]
Fundamentaltensor	$R^{\mu\nu}_{\varkappa\lambda}(t) = r_{0\varkappa\lambda}^{\ \ \mu\nu} + r_{\infty\varkappa\lambda}^{\ \ \mu\nu}\, t + r^{\mu\nu}_{\varkappa\lambda}(t) \quad t \geq 0$ [1, Ic]	$\bar{R}^{\mu\nu}_{\varkappa\lambda}(t) = \bar{r}_{0\ \varkappa\lambda}^{\ \mu\nu}\, \dot{\epsilon}(t) + \bar{r}_{\infty\varkappa\lambda}^{\ \ \mu\nu} + \bar{r}^{\mu\nu}_{\varkappa\lambda}(t) \quad t \geq 0$ [1, IIc]
Superpositionsgesetz	$D_{\varkappa\lambda}(t) = \int_{-\infty}^{t} R^{\mu\nu}_{\varkappa\lambda}(t-\tau)\, \dot{S}_{\mu\nu}(\tau)\, d\tau$ [1, Id]	$S_{\varkappa\lambda}(t) = \int_{-\infty}^{t+\varepsilon} \bar{R}^{\mu\nu}_{\varkappa\lambda}(t-\tau)\, \dot{D}_{\mu\nu}(\tau)\, d\tau$ [1, IId]

Dieser Tensor $R^{\mu\nu}_{\varkappa\lambda}$, der durch Verallgemeinerung der Retardationskurve gewonnen wird, soll der *Fundamentaltensor der Retardation* genannt werden. Die entsprechenden Formeln für den Deformationsverlauf sind im linken Teil der Tab. 1 eingetragen. Die fundamentale Bedeutung dieses Tensors zeigt sich bei beliebigem zeitlichen Verlauf der einzelnen Spannungskomponenten, der in der letzten Zeile angegeben ist. In diesem Fall ergibt sich die Lösung für die Deformation auf Grund der Gültigkeit des *Boltzmann*schen Superpositionsprinzips ganz analog wie im skalaren Fall durch ein Integral, wobei im Integranden der Fundamentaltensor auftritt.

Der Fundamentaltensor der Retardation $R^{\mu\nu}_{\varkappa\lambda}$ ist für negative Zeiten null, für positives Argument besteht er, wie in Abb. 1 dargestellt ist, im allgemeinsten Fall aus drei Gliedern[5])

$$R^{\mu\nu}_{\varkappa\lambda}(t) = r_{0\varkappa\lambda}^{\ \ \mu\nu} + r_{\infty\varkappa\lambda}^{\ \ \mu\nu}\, t + r^{\mu\nu}_{\varkappa\lambda}(t)\,. \qquad [14]$$

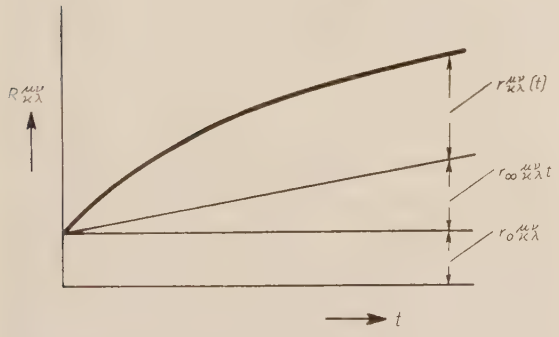


Abb. 1. Charakteristischer Verlauf der Komponenten des Fundamentaltensors der Retardation $R^{\mu\nu}_{\varkappa\lambda}$ über der Zeit t für ein einfaches Beispiel, wobei sämtliche Glieder als positiv angenommen wurden

[5]) Die Indizes 0 bzw. ∞ weisen darauf hin, an welcher Stelle das erste bzw. zweite Glied besonders in Erscheinung tritt. Bei den später eingeführten Modul- und Spektraltensoren wird entsprechend verfahren.

Die ersten beiden liefern einen konstanten bzw. einen linear ansteigenden Beitrag. Das dritte Glied beschreibt das eigentliche Retardationsverhalten und soll als der *verkürzte* Fundamentaltensor der Retardation bezeichnet werden. Er entspricht der Retardations*funktion* des skalaren Falles. Seine Komponenten lassen sich als Integralfunktion der Differenz zweier totalmonotoner Funktionen[6]) darstellen.

Werden andererseits die Deformationen in Form eines Einheitssprungs vorgegeben, so erhält man nach Einführung des *Fundamentaltensors der Relaxation* $\bar{R}^{\mu\nu}_{\varkappa\lambda}$ für den Spannungstensor eine analoge Lösung. Diese ist mit den entsprechenden Formeln für beliebigen Deformationsverlauf im rechten Teil von Tab. 1 eingetragen.

Der Fundamentaltensor der Relaxation $\bar{R}^{\mu\nu}_{\varkappa\lambda}$, der sich aus der Verallgemeinerung der Relaxationskurve ergibt, verschwindet wieder für $t < 0$. Für $t \geq 0$ besteht er, wie Abb. 2 zeigt, im allgemeinsten Fall ebenfalls aus drei Gliedern[5])

$$\bar{R}^{\mu\nu}_{\varkappa\lambda}(t) = \bar{r}_{0\ \varkappa\lambda}^{\ \mu\nu}\, \delta(t) + \bar{r}_{\infty\varkappa\lambda}^{\ \ \mu\nu} + \bar{r}^{\mu\nu}_{\varkappa\lambda}(t)\,. \qquad [15]$$

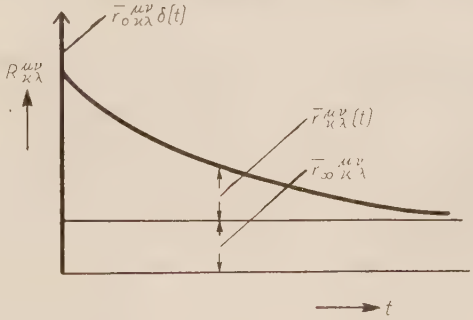


Abb. 2. Charakteristischer Verlauf der Komponenten des Fundamentaltensors der Relaxation $\bar{R}^{\mu\nu}_{\varkappa\lambda}$ über der Zeit t für ein einfaches Beispiel, wobei sämtliche Glieder als positiv angenommen wurden

[6]) Totalmonoton heißt eine Funktion, wenn ihre sämtlichen Ableitungen existieren und die Folge der Ableitungen alternierendes Vorzeichen besitzt (16).

Hierbei liefert die Delta-Funktion einen unendlich hohen Beitrag im Zeitnullpunkt[7]) und das zweite Glied einen konstanten Anteil. Der übrigbleibende Tensor ist der verkürzte Fundamentaltensor der Relaxation, er läßt sich als Differenz zweier totalmonotoner Funktionen[1]) darstellen und entspricht der Relaxationsfunktion bei der skalaren Behandlung. Der Zusammenhang zwischen dem Fundamentaltensor der Relaxation und dem der Retardation soll später untersucht werden.

Es sei darauf hingewiesen, daß nicht alle drei Glieder von [14] und [15] bei jeder Tensorkomponente auftreten müssen. Außerdem ist zu beachten, daß die Komponenten der Fundamentaltensoren auch negativ sein können.

5. Sinusförmige Erregung (Der Modultensor)

Es soll zunächst wieder von den bekannten Ergebnissen der skalaren Theorie (1) ausgegangen werden. Der sinusförmige Verlauf der Spannung $S_{\varkappa\lambda}$

$$S_{\varkappa\lambda}(t) = \mathfrak{Re}\left\{\mathfrak{s}_{\varkappa\lambda}\, e^{i\omega t}\right\} \qquad [16]$$

mit der Kreisfrequenz ω verursacht hierbei einen sinusförmigen Deformationsverlauf gleicher Frequenz

$$D_{\varkappa\lambda}(t) = \mathfrak{Re}\left\{\mathfrak{R}(i\omega)\,\mathfrak{s}_{\varkappa\lambda}\, e^{i\omega t}\right\}, \qquad [17]$$

wobei der Zusammenhang zwischen den komplexen Amplituden durch die komplexe Nachgiebigkeit $\mathfrak{R}$ hergestellt wird. Im tensoriellen Fall ergibt sich die Lösung für die Deformation bei sinusförmigem Verlauf (gleicher Frequenz) sämtlicher Spannungskomponenten mit den komplexen Amplituden $\mathfrak{s}_{\varkappa\lambda}$ – ganz analog dem Verhalten bei sprungförmiger Erregung – durch die Summe über das Produkt von $\mathfrak{s}_{\varkappa\lambda}$ mit einem Tensor vierter Stufe $\mathfrak{R}^{\mu\nu}_{\varkappa\lambda}$. Dieser Tensor soll im folgenden als der *Modultensor der Retardation* bezeichnet werden. Die entsprechenden Formeln für $D_{\varkappa\lambda}$ sind im linken Teil von Tab. 2 angegeben. Den Fall beliebigen Verlaufs der Spannungen kann man mit Hilfe der *Laplace*-Transformation (14) lösen, wie der letzten Zeile dieser Tabelle zu entnehmen ist. Dabei wurde zur Abkürzung neben der Kreisfrequenz ω die Größe $z = i\omega$ eingeführt.

Sind andererseits die Deformationen vorgegeben, so wird bei sinusförmigem Verlauf die Lösung für die Spannung mit Hilfe des *Modultensors der Relaxation* $\overline{\mathfrak{R}}^{\mu\nu}_{\varkappa\lambda}$ gewonnen. Diese findet man mit der entsprechenden Verallgemeinerung auf beliebigen Deformationsverlauf im rechten Teil von Tab. 2.

Die komplexen Modultensoren bestehen wie die Fundamentaltensoren im allgemeinsten Fall aus drei Gliedern, die im einzelnen

Tabelle 2

Verlauf von Deformation bzw. Spannung bei sinusförmiger Erregung ($\mathfrak{Re}$ = Realteil)

	I. Retardation		II. Relaxation	
Ursache	$S_{\varkappa\lambda}(t) = \mathfrak{Re}\left\{\mathfrak{s}_{\varkappa\lambda}\, e^{i\omega t}\right\}$	[2, Ia]	$D_{\varkappa\lambda}(t) = \mathfrak{Re}\left\{\mathfrak{d}_{\varkappa\lambda}\, e^{i\omega t}\right\}$	[2, IIa]
Wirkung	$D_{\varkappa\lambda}(t) = \mathfrak{Re}\left\{\mathfrak{R}^{\mu\nu}_{\varkappa\lambda}(i\omega)\,\mathfrak{s}_{\mu\nu}\, e^{i\omega t}\right\}$	[2, Ib]	$S_{\varkappa\lambda}(t) = \mathfrak{Re}\left\{\overline{\mathfrak{R}}^{\mu\nu}_{\varkappa\lambda}(i\omega)\,\mathfrak{d}_{\mu\nu}\, e^{i\omega t}\right\}$	[2, IIb]
Modultensor	$\mathfrak{R}^{\mu\nu}_{\varkappa\lambda}(i\omega) = \mathfrak{r}_{\infty\varkappa\lambda}^{\mu\nu} + \mathfrak{r}_{0\varkappa\lambda}^{\mu\nu}\frac{1}{i\omega} + \mathfrak{r}^{\mu\nu}_{\varkappa\lambda}(i\omega)$ $\mathfrak{R}^{\mu\nu}_{\varkappa\lambda}(i\omega) = \mathfrak{R}_{r\,\varkappa\lambda}^{\mu\nu}(\omega) - i\mathfrak{R}_{i\varkappa\lambda}^{\mu\nu}(\omega)$	[2, Ic]	$\overline{\mathfrak{R}}^{\mu\nu}_{\varkappa\lambda}(i\omega) = \bar{\mathfrak{r}}_{\infty\varkappa\lambda}^{\mu\nu} i\omega + \bar{\mathfrak{r}}_{0\varkappa\lambda}^{\mu\nu} + \bar{\mathfrak{r}}^{\mu\nu}_{\varkappa\lambda}(i\omega)$ $\overline{\mathfrak{R}}^{\mu\nu}_{\varkappa\lambda}(i\omega) = \overline{\mathfrak{R}}_{r\varkappa\lambda}^{\mu\nu}(\omega) + i\overline{\mathfrak{R}}_{i\varkappa\lambda}^{\mu\nu}(\omega)$	[2, IIc]
Superpositionsgesetz	$D_{\varkappa\lambda}(t) = \frac{1}{2\pi i}\int_{-i\infty+\alpha}^{+i\infty+\alpha} \mathfrak{R}^{\mu\nu}_{\varkappa\lambda}(z)\,\mathfrak{S}_{\mu\nu}(z)\, e^{zt}\, dz$ $\mathfrak{S}_{\varkappa\lambda}(z) = \int_{-\infty}^{+\infty} S_{\varkappa\lambda}(t)\, e^{-zt}\, dt$	[2, Id]	$S_{\varkappa\lambda}(t) = \frac{1}{2\pi i}\int_{-i\infty+\alpha}^{+i\infty+\alpha} \overline{\mathfrak{R}}^{\mu\nu}_{\varkappa\lambda}(z)\,\mathfrak{D}_{\mu\nu}(z)\, e^{zt}\, dz$ $\mathfrak{D}_{\varkappa\lambda}(z) = \int_{-\infty}^{+\infty} D_{\varkappa\lambda}(t)\, e^{-zt}\, dt$	[2, IId]

[7]) In (1) wurde die im Nullpunkt wirksame Delta-Funktion als Grenzwert ε gegen Null einer an der Stelle ε auftretenden Delta-Funktion dargestellt, wodurch sich drei andere Grenzwerte einsparen ließen. Das war besonders im Hinblick auf die in (17) durchgeführte Diskussion der Querbeziehungen der Tab. 7 von (1) von Vorteil.

der Tab. 2 zu entnehmen sind. Bei den verkürzten Modultensoren $\mathfrak{r}^{\mu\nu}_{\varkappa\lambda}$, $\bar{\mathfrak{r}}^{\mu\nu}_{\varkappa\lambda}$ ist von Bedeutung, daß sie nur Singularitäten längs der positiven imaginären Achse der komplexen ω-Ebene besitzen. Über das Verschwinden einzelner Glieder der Komponenten der Mo-

dultensoren sowie deren Vorzeichen gilt das gleiche, was in dieser Hinsicht bei den Fundamentaltensoren angegeben wurde. Die Aufspaltung der Modultensoren in Real- und Imaginärteil – gekennzeichnet durch die Indizes r und i – ist ebenfalls Tab. 2 zu entnehmen. Der charakteristische Verlauf dieser Anteile über der Kreisfrequenz ω ist in den Abb. 3–6 dargestellt.

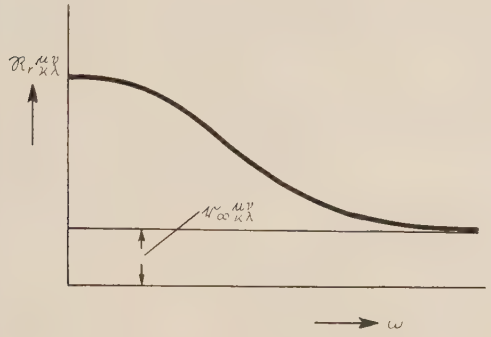


Abb. 3. Verlauf des Realteils der Komponenten des Modultensors der Retardation $\mathfrak{R}^{\mu\nu}_{\varkappa\lambda}$ über der Kreisfrequenz ω für ein einfaches Beispiel, wobei sämtliche Glieder als positiv angenommen wurden

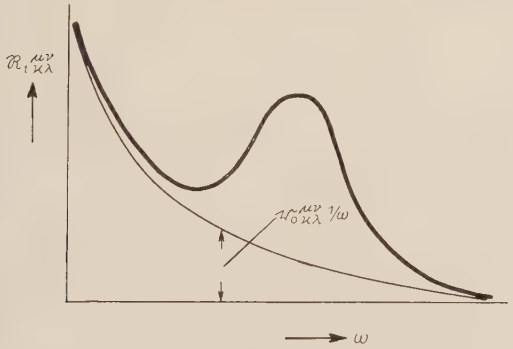


Abb. 4. Verlauf des Imaginärteils der Komponenten des Modultensors der Retardation $\mathfrak{R}^{\mu\nu}_{\varkappa\lambda}$ über der Kreisfrequenz ω für ein einfaches Beispiel, wobei sämtliche Glieder als positiv angenommen wurden

6. Zusammenhang zwischen dem Fundamentaltensor und dem Modultensor

Ehe zur Spektraldarstellung übergegangen wird, soll kurz der Zusammenhang zwischen dem Fundamentaltensor und dem Modultensor untersucht werden. Gemeint ist hierbei die Beziehung innerhalb der Gruppen Retardation und Relaxation.

Zu diesem Zweck muß man analog wie beim skalaren Fall in das Superpositionsgesetz für sprungförmige Erregung der Tab. 1 mit einem periodischen Ansatz eingehen und in das Superpositionsgesetz für sinusförmige Erregung der Tab. 2 mit einem entsprechenden Sprung-Ansatz. Die Ergebnisse dieser Rechnung bilden Funktionenpaare der *Laplace*-Transformation (14) und sind in Tab. 3 zusammengestellt. In der ersten Zeile wird der Fundamentaltensor als Funktion des Modultensors angegeben und in der zweiten Zeile die inverse Beziehung. Es zeigt sich, daß zwischen den einzelnen Tensorkomponenten der gleiche Zusammenhang besteht wie innerhalb der skalaren Theorie zwischen

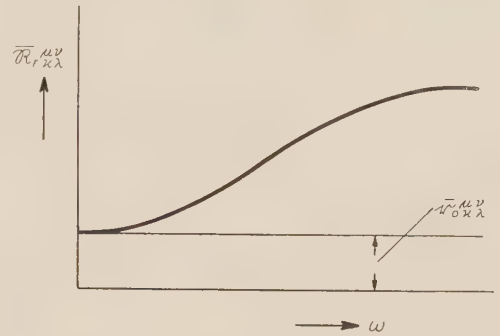


Abb. 5. Verlauf des Realteils der Komponenten des Modultensors der Relaxation $\overline{\mathfrak{R}}^{\mu\nu}_{\varkappa\lambda}$ über der Kreisfrequenz ω für ein einfaches Beispiel, wobei sämtliche Glieder als positiv angenommen wurden

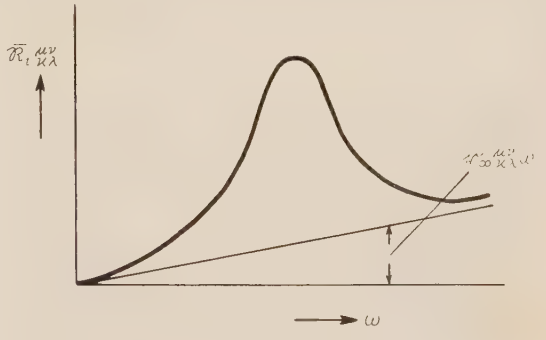


Abb. 6. Verlauf des Imaginärteils der Komponenten des Modultensors der Relaxation $\overline{\mathfrak{R}}^{\mu\nu}_{\varkappa\lambda}$ über der Kreisfrequenz ω für ein einfaches Beispiel, wobei sämtliche Glieder als positiv angenommen wurden

Retardationskurve und der komplexen Nachgiebigkeit bzw. zwischen der Relaxationskurve und dem komplexen Elastizitätsmodul. Für die Konstanten der ersten beiden Glieder der Fundamental- und Modultensoren gelten insbesondere folgende einfache Beziehungen:

$$r_{0\varkappa\lambda}^{\mu\nu} = \mathfrak{r}_{\infty\varkappa\lambda}^{\mu\nu} \qquad r_{\infty\varkappa\lambda}^{\mu\nu} = \mathfrak{r}_{0\varkappa\lambda}^{\mu\nu}$$
$$\bar{r}_{0\varkappa\lambda}^{\mu\nu} = \bar{\mathfrak{r}}_{\infty\varkappa\lambda}^{\mu\nu} \qquad \bar{r}_{\infty\varkappa\lambda}^{\mu\nu} = \bar{\mathfrak{r}}_{0\varkappa\lambda}^{\mu\nu}. \qquad [18]$$

7. Die Spektraldarstellung des Fundamentaltensors und des Modultensors (Der Spektraltensor)

Die Tatsache, daß sämtliche Komponenten der verkürzten Tensoren $\dot{r}^{\mu\nu}_{\varkappa\lambda}$ und $\bar{r}^{\mu\nu}_{\varkappa\lambda}$

Tabelle 3

Zusammenhang zwischen dem Fundamentaltensor und dem Modultensor

I. Retardation	II. Relaxation
$R^{\mu\nu}_{\varkappa\lambda}(t) = \frac{1}{2\pi i}\int_{-i\infty+\alpha}^{+i\infty+\alpha} \frac{\mathfrak{R}^{\mu\nu}_{\varkappa\lambda}(z)}{z} e^{zt}\, dz$ [3, Ia]	$\overline{R}^{\mu\nu}_{\varkappa\lambda}(t) = \frac{1}{2\pi i}\int_{-i\infty+\alpha}^{+i\infty+\alpha} \frac{\overline{\mathfrak{R}}^{\mu\nu}_{\varkappa\lambda}(z)}{z} e^{zt}\, dz$ [3, IIa]
$\mathfrak{R}^{\mu\nu}_{\varkappa\lambda}(z) = z\int_0^\infty R^{\mu\nu}_{\varkappa\lambda}(t)\, e^{-zt}\, dt$ [3, Ib]	$\overline{\mathfrak{R}}^{\mu\nu}_{\varkappa\lambda}(z) = z\int_{-\varepsilon}^\infty \overline{R}^{\mu\nu}_{\varkappa\lambda}(t)\, e^{-zt}\, dt$ [3, IIb]

Tabelle 4

Spektraldarstellung des Fundamentaltensors und des Modultensors

I. Retardation	II. Relaxation
$R^{*\mu\nu}_{\varkappa\lambda}(t) = \int_0^\infty P^{\mu\nu}_{\varkappa\lambda}(s)\,[1 - e^{-st}]\, ds$ [4, Ia]	$\overline{R}^{*\mu\nu}_{\varkappa\lambda}(t) = \int_0^\infty \overline{P}^{\mu\nu}_{\varkappa\lambda}(s)\, e^{-st}\, ds$ [4, IIa]
$\mathfrak{R}^{\mu\nu}_{\varkappa\lambda}(z) = \int_0^\infty \frac{s\, P^{\mu\nu}_{\varkappa\lambda}(s)\, ds}{s+z}$ [4, Ib]	$\overline{\mathfrak{R}}^{\mu\nu}_{\varkappa\lambda}(z) = z\int_0^\infty \frac{\overline{P}^{\mu\nu}_{\varkappa\lambda}(s)\, ds}{s+z}$ [4, IIb]
$P^{\mu\nu}_{\varkappa\lambda}(s) = \lim_{s_0\to\infty} \varrho^{\mu\nu}_{\infty\varkappa\lambda}\,\delta(s-s_0) + \lim_{s_0\to 0} \varrho^{\mu\nu}_{0\varkappa\lambda}\frac{\delta(s-s_0)}{s} + \varrho^{\mu\nu}_{\varkappa\lambda}(s)$ [4, Ic]	$\overline{P}^{\mu\nu}_{\varkappa\lambda}(s) = \lim_{s_0\to\infty} \overline{\varrho}^{\mu\nu}_{\infty\varkappa\lambda}\, s\,\delta(s-s_0) + \lim_{s_0\to 0} \overline{\varrho}^{\mu\nu}_{0\varkappa\lambda}\,\delta(s-s_0) + \overline{\varrho}^{\mu\nu}_{\varkappa\lambda}(s)$ [4, IIc]

als Differenz totalmonotoner Funktionen darstellbar sind bzw. $\mathfrak{r}^{\mu\nu}_{\varkappa\lambda}$ und $\overline{\mathfrak{r}}^{\mu\nu}_{\varkappa\lambda}$ nur Singularitäten längs der positiven imaginären Achse der komplexen ω-Ebene besitzen, gestattet wie bei der skalaren Behandlung eine Integraldarstellung dieser Größen mit reeller Spektralfunktion. Bei der Ableitung kann man z. B. von den verkürzten Modultensoren ausgehen. Die Ergebnisse werden dabei durch Anwendung der *Cauchy*schen Integralformel und der Tab. 3 gewonnen.

Da die verkürzten Tensoren jedoch nicht das gesamte visko-elastische Verhalten eines Stoffes umfassen, sollen hier abweichend von der Verallgemeinerung der üblichen skalaren Theorie – und damit (1) folgend – die *vollständigen* Fundamental- bzw. Modultensoren integralmäßig dargestellt werden.

Dies gelingt auf dem gleichen Weg wie oben angedeutet, wenn man die ersten beiden Glieder der Tensoren $R^{\mu\nu}_{\varkappa\lambda}$, $\overline{R}^{\mu\nu}_{\varkappa\lambda}$, $\mathfrak{R}^{\mu\nu}_{\varkappa\lambda}$, $\overline{\mathfrak{R}}^{\mu\nu}_{\varkappa\lambda}$ in geeigneter Weise als Grenzwerte definiert, wobei sie als Retardations- bzw. Relaxationsphänomene mit gegen Null oder gegen unendlich laufender Zeitkonstante auftreten. Diese Integraldarstellung[8]) zeigt Tab. 4. Die im Integranden auftretenden Tensoren $P^{\mu\nu}_{\varkappa\lambda}$, $\overline{P}^{\mu\nu}_{\varkappa\lambda}$[9]) sollen als *Spektraltensor der Retardation bzw. der Relaxation* bezeichnet werden. Der Spektraltensor besteht im allgemeinsten Fall genau wie der Fundamental- und der Modultensor aus drei Gliedern, die im einzelnen Tab. 4 zu entnehmen sind. Die verkürzten Spektraltensoren $\varrho^{\mu\nu}_{\varkappa\lambda}$, $\overline{\varrho}^{\mu\nu}_{\varkappa\lambda}$ entsprechen dem Retardations- bzw. dem Relaxationsspektrum der skalaren Behandlung. Zwischen den Konstanten der Grenzwertterme der Spektraltensoren und den entsprechenden Konstanten der Fundamental- bzw. Modultensoren besteht der folgende einfache Zusammenhang:

$$\varrho^{\mu\nu}_{\infty\varkappa\lambda} = \mathfrak{r}^{\mu\nu}_{\infty\varkappa\lambda} = r^{\mu\nu}_{0\varkappa\lambda} \qquad \varrho^{\mu\nu}_{0\varkappa\lambda} = \mathfrak{r}^{\mu\nu}_{0\varkappa\lambda} = r^{\mu\nu}_{\infty\varkappa\lambda}$$

$$\overline{\varrho}^{\mu\nu}_{\infty\varkappa\lambda} = \overline{\mathfrak{r}}^{\mu\nu}_{\infty\varkappa\lambda} = \overline{r}^{\mu\nu}_{0\varkappa\lambda} \qquad \overline{\varrho}^{\mu\nu}_{0\varkappa\lambda} = \overline{\mathfrak{r}}^{\mu\nu}_{0\varkappa\lambda} = \overline{r}^{\mu\nu}_{\infty\varkappa\lambda}\,. \quad [19]$$

Zu beachten ist bei der Integraldarstellung, daß sie hinsichtlich der Fundamentaltensoren die Größen $R^{*\mu\nu}_{\varkappa\lambda}$ und $\overline{R}^{*\mu\nu}_{\varkappa\lambda}$ liefert. Diese sind für $t \geq 0$ mit den entsprechenden bisher betrachteten Tensoren ohne Stern identisch, für $t < 0$ sind sie im Gegensatz zu diesen aber von Null verschieden. Sie stellen dort die analytische Fortsetzung der Fundamentaltensoren für $t \geq 0$ dar.

[8]) An Stelle der Integrale können auch Summen auftreten. Dieser Spezialfall läßt sich durch Verwendung der *Dirac*schen Deltafunktion erfassen.

[9]) Es ist der *griechische* Buchstabe P gemeint.

Tabelle 5

Der Spektraltensor als Funktion des Fundamentaltensors bzw. des Modultensors
($\Re e$ = Realteil, $\Im m$ = Imaginärteil)

I. Retardation		II. Relaxation	
$P^{\mu\nu}_{\varkappa\lambda}(s) = \frac{1}{2\pi i s} \int_{-i\infty+\alpha}^{+i\infty+\alpha} \dot{R}^{*\mu\nu}_{\varkappa\lambda}(t)\, e^{st}\, dt$	[5, Ia]	$\overline{P}^{\mu\nu}_{\varkappa\lambda}(s) = \frac{1}{2\pi i} \int_{-i\infty+\alpha}^{+i\infty+\alpha} \overline{R}^{*\mu\nu}_{\varkappa\lambda}(t)\, e^{st}\, dt$	[5, IIa]
$P^{\mu\nu}_{\varkappa\lambda}(s) = \pm \frac{1}{\pi s} \Im m \left\{ \Re^{\mu\nu}_{\varkappa\lambda}(-s \pm i\varepsilon) \right\}$	[5, Ib]	$\overline{P}^{\mu\nu}_{\varkappa\lambda}(s) = \pm \frac{1}{\pi s} \Im m \left\{ \overline{\Re}^{\mu\nu}_{\varrho\lambda}(-s \pm i\varepsilon) \right\}$	[5, IIb]
$\varrho^{\mu\nu}_{\varkappa\lambda}(s) = \pm \frac{2}{\pi s} \Im m \left\{ \mathfrak{r}^{\mu\nu}_{\tau\varkappa\lambda}(\varepsilon \mp i s) \right\}$	[5, Ic]	$\overline{\varrho}^{\mu\nu}_{\varkappa\lambda}(s) = \pm \frac{2}{\pi s} \Im m \left\{ \bar{\mathfrak{r}}^{\mu\nu}_{\tau\varkappa\lambda}(\varepsilon \pm i s) \right\}$	[5, IIc]
$\varrho^{\mu\nu}_{\varkappa\lambda}(s) = \frac{2}{\pi s} \Re e \left\{ \mathfrak{r}^{\mu\nu}_{i\varkappa\lambda}(\varepsilon \pm i s) \right\}$	[5, Id]	$\overline{\varrho}^{\mu\nu}_{\varkappa\lambda}(s) = \frac{2}{\pi s} \Re e \left\{ \bar{\mathfrak{r}}^{\mu\nu}_{i\varkappa\lambda}(\varepsilon \pm i s) \right\}$	[5, IId]

Tabelle 6

Beziehungen zwischen den Tensoren der Gruppen Retardation und Relaxation

$$\frac{d}{dt} \int_{-\varepsilon}^{t} R^{\mu\nu}_{\varkappa\lambda}(t-\tau)\, \overline{R}^{\varrho\sigma}_{\mu\nu}(\tau)\, d\tau = \delta^{\varrho}_{\varkappa}\, \delta^{\sigma}_{\lambda} \qquad [6, a]$$

$$\Re^{\mu\nu}_{\varkappa\lambda}(z)\, \overline{\Re}^{\varrho\sigma}_{\mu\nu}(z) = \delta^{\varrho}_{\varkappa}\, \delta^{\sigma}_{\lambda} \qquad [6, b]$$

$$\pi^2 s^2 P^{\mu\nu}_{\varkappa\lambda}(s)\, \overline{P}^{\varrho\sigma}_{\mu\nu}(s) - s \int_0^{\infty} \frac{\sigma\, P^{\mu\nu}_{\varkappa\lambda}(\sigma)\, d\sigma}{\sigma - s} \int_0^{\infty} \frac{\overline{P}^{\varrho\sigma}_{\mu\nu}(\sigma)\, d\sigma}{\sigma - s} = \delta^{\varrho}_{\varkappa}\, \delta^{\sigma}_{\lambda}$$

$$s\, P^{\mu\nu}_{\varkappa\lambda}(s) \int_0^{\infty} \frac{\overline{P}^{\varrho\sigma}_{\mu\nu}(\sigma)\, d\sigma}{\sigma - s} + \int_0^{\infty} \frac{\sigma\, P^{\mu\nu}_{\varkappa\lambda}(\sigma)\, d\sigma}{\sigma - s}\, \overline{P}^{\varrho\sigma}_{\mu\nu}(s) = 0 \qquad [6, c]$$

Tab. 5 enthält die wichtigen Umkehrbeziehungen, die es gestatten, den Spektraltensor zu berechnen, falls der Fundamentaltensor bzw. der Modultensor bekannt ist. Sie folgen aus der Spektraldarstellung durch Anwendung der Umkehrformeln zur *Laplace*- bzw. *Stieltjes*-Transformation (14, 15). Unter Beachtung der *Kramers-Kronig*-Beziehung (18, 19) läßt sich der verkürzte Spektraltensor bereits aus dem Real- oder Imaginärteil des verkürzten Modultensors ermitteln. In sämtlichen Fällen ist für die Auswertung der Tab. 5 jedoch erforderlich, daß die bekannten Tensoren in analytischer Form vorliegen.

8. Beziehungen zwischen dem Retardations- und Relaxationsverhalten

Bisher wurden die Zusammenhänge zwischen dem Fundamentaltensor, Modultensor und Spektraltensor *innerhalb* der Gruppen Retardation und Relaxation angegeben. Bei Betrachtung der einzelnen Tensorkomponenten gehorchen sie den gleichen Gesetzen wie die Beziehungen der entsprechenden Funktionen der skalaren Theorie. Im Gegensatz dazu sind die im folgenden behandelten Zusammenhänge zwischen den Tensoren *verschiedener* Gruppen wesentlich komplizierter gebaut als die entsprechenden Gleichungen der skalaren Theorie.

Von den 9 möglichen Verknüpfungen interessieren nur die 3, die einander zugeordnete Tensoren verbinden, das sind die Formeln zwischen $R^{\mu\nu}_{\varkappa\lambda}$ und $\overline{R}^{\mu\nu}_{\varkappa\lambda}$, zwischen $\Re^{\mu\nu}_{\varkappa\lambda}$ und $\overline{\Re}^{\mu\nu}_{\varkappa\lambda}$ sowie zwischen $P^{\mu\nu}_{\varkappa\lambda}$ und $\overline{P}^{\mu\nu}_{\varkappa\lambda}$.

Am übersichtlichsten ist die Beziehung zwischen den beiden Modultensoren. Man erhält sie aus den Gleichungen der Tab. 2, wenn man in die Grundbeziehungen für Spannungserregung die Ergebnisse für Deformationserregung einsetzt und nur die komplexen Amplituden betrachtet. Die 21 unbekannten Tensorkomponenten von $\Re^{\mu\nu}_{\varkappa\lambda}$ bzw. $\overline{\Re}^{\mu\nu}_{\varkappa\lambda}$ ergeben sich, falls $\overline{\Re}^{\mu\nu}_{\varkappa\lambda}$ bzw. $\Re^{\mu\nu}_{\varkappa\lambda}$ bekannt ist, aus 6 linearen Gleichungssystemen mit jeweils 6 Unbekannten.

Durch Einführung des komplexen Argu-

ments $-\omega \pm i\varepsilon$ in die Beziehung für die Modultensoren folgt der entsprechende Zusammenhang zwischen den Spektraltensoren. Er ist komplizierter gebaut, da hierbei neben den Tensorkomponenten noch Integrale über diese als unbekannte Größen auftreten. Die Tensorkomponenten folgen durch Auflösen von 6 linearen Gleichungssystemen mit jeweils 12 Unbekannten.

Die Verkopplung der beiden Fundamentaltensoren wird schließlich durch 6 Systeme von jeweils sechs linearen Integro-Differentialgleichungen hergestellt. Man gewinnt sie am einfachsten, wenn man für jede Komponente des Spannungstensors bzw. des Deformationstensors einen im Zeitnullpunkt einsetzenden linear ansteigenden Verlauf annimmt. Von den Integro-Differentialgleichungssystemen ist keine direkte Lösung bekannt. Diese Lösung ist aber auch gar nicht erforderlich; denn bereits wenn nur eine der drei Querbeziehungen lösbar wäre, lassen sich die noch unbekannten Tensoren durch Anwendung der Tab. 3–5 innerhalb der Gruppen Retardation und Relaxation bestimmen.

Zusammenfassung

Es werden die Grundbeziehungen der linearen Theorie der Relaxation anisotroper Medien dargestellt. Dabei werden 6 Tensoren vierter Stufe eingeführt, von denen jeder zur vollständigen Charakterisierung des visko-elastischen Verhaltens eines Stoffes dienen kann. Sämtliche wichtigen Beziehungen zwischen diesen sechs Tensoren werden angegeben.

Schrifttum

1) *Kästner, S.* und *E. Schlosser*, Kolloid-Z. **152**, 116 (1957).
2) *Ecker, R.*, Kautschuk u. Gummi **9**, WT 153 (1956).
3) *Simha, R.*, J. appl. Phys. **13**, 201 (1942).
4) *Alfrey, T.*, Mechanical Behavior of High Polymers, S. 207 (New York-London 1948).
5) *Meixner, J.*, Z. Naturforschg. **9a**, 654 (1954).
5a) *Biot, M. A.*, J. appl. Phys. **25**, 1385 (1954).
6) *Skudrzyk, E.*, Österr. Ing. Archiv **3**, 356 (1949).
7) *Sips, R.*, J. Polymer Sci. **7**, 191 (1951)
8) *Mandel*, J., C. R. **241**, 2803 (1955).
9) *Schwarzl, F.*, Kolloid-Z. **148**, 47 (1956).
10) *Sommerfeld, A.*, Mechanik der deformierbaren Medien, S. 72, 278 und 358 (Leipzig 1949).
11) *Schrödinger, E.*, Space-Time Structure (Cambridge 1950).
12) *Voigt, W.*, Lehrb. d. Kristallphys. (Leipzig 1928).
13) *van Kampen, N. G.*, Fortschr. Physik **4**, 405 (1956).
14) *Doetsch, G.*, Theorie und Anwendung der *Laplace*-Transformation (Berlin 1937).
15) *Gross, B.*, J. appl. Phys. **18**, 212 (1947), *Stieltjes, T. J.*, Ann. fac. Toulouse **8**, 1 (1894).
16) *Meixner, J.*, Kolloid-Z. **134**, 3 (1953).
17) *Schlosser, E.* und *S. Kästner*, Kolloid-Z. **155**, 97 (1957).
18) *Kramers, H. A.*, Atti Congr. dei Fisici. Como (1927), S. 545.
19) *Kronig, R. de L.*, J. opt. Soc. Amer. **12**, 547 (1926).

Aus der Bundesanstalt für Materialprüfung, Berlin-Dahlem

Strukturmechanik rheonomer Systeme. XIX *)

Eine Erweiterung des Maxwellschen Relaxationstheorems

Von H. Umstätter †

Mit 10 Abbildungen

(Eingegangen am 18. Juni 1957)

Die Erschlaffung der zähelastischen Spannung läßt sich im wesentlichen durch zwei Näherungsgleichungen beschreiben:

1. Die *Maxwell*sche Relaxationsgleichung:

$$P_t = E \cdot \tau \cdot dv/dy + C \cdot e^{-t/\tau} \qquad [1]$$

2. Die *Trouton-Rankine*sche Gleichung:

$$P_t = A - B \cdot \ln t \qquad [2]$$

Nach der ersten sollte die Spannung nach einer e-Funktion, nach der zweiten mit dem Logarithmus der Zeit abklingen. Für beide Systeme benutzt man halblogarithmische Netze.

Für *Maxwell*sche Körper benutzt man also logarithmische Spannungsachsen (Ordinaten) und für den *Trouton-Rankine*schen Körper logarithmische Zeitachsen (Abszissen).

Beide sind nur Näherungsgleichungen, trotzdem beide theoretisch begründbar sind, weil die erstere für die Langzeitverformung (relativ zur Relaxationsdauer) und die letztere für die Kurzzeitverformung (relativ zur Relaxationsdauer) gilt.

Natürlich kann man auch eine andere Auffassung vertreten. Beispielsweise kann man den Relaxationsvorgang zunächst als einen rein *Maxwell*schen betrachten und den von der reinen Exponentialfunktion herleitbaren

*) Diese Abhandlung ging der Redaktion der Kolloid-Zeitschrift kurz vor dem unerwarteten Tode des Verfassers zu.

Wir betrachten es als eine Verpflichtung gegenüber dem Verfasser, der sein wissenschaftliches Streben ganz der Förderung des neuen Gebietes der Rheologie gewidmet hat, dieses Manuskript hier unverändert wiederzugeben. *Die Herausgeber*

monochromatischen Relaxationsvorgang einer diskreten spektralreinen Relaxationsdauer zuordnen. Den wirklichen Relaxationsvorgang beschreibt man durch Superposition beliebig vieler Relaxationsvorgänge mit rein exponentiellem Verlauf. Diese schon auf *Wiechert* zurückgehende Methode ist durch die Arbeiten von *Kuhn*, der den Begriff des Relaxationsspektrums geprägt hat, zu großer Popularität gelangt und ist heute wohl die dominierende Auffassung.

Es gibt aber triftige Gründe, die in vielen Fällen gegen diese Auffassung sprechen. Man kann nämlich auch rheonome Systeme ausfindig machen, die zunächst nach einer reinen Exponentialfunktion relaxieren, wie die Gleichung [1] dies fordert. Dann müßten aber monochromatische Relaxationsmechanismen vorliegen, d. h. es dürfte nur eine einzige Relaxationsdauer τ existieren. Daraus folgt aber, daß $E\,\tau$ konstant ist, so daß für $t = \infty$

$$P_\infty = E\tau\, dv/dy$$

wird, d. h. jeder rein *Maxwell*sche Körper (ohne Spektrum) also mit nur einer einzigen Relaxationsdauer) müßte zugleich ein *Newton*scher Körper sein. Das ist aber zumindestens bei Bentonitsuspensionen nicht der Fall, wie die Versuche von *Rossi* schon frühzeitig gezeigt haben.

Man erkennt sofort, auch an der Parameterdarstellung, daß die Ausschläge am *Couette*-Apparat, die der Spannung proportional sind, mit dem Geschwindigkeitsgefälle keineswegs proportional sind, wie es nach Gleichung [1] im stationären Zustande sein müßte.

Diese sehr ernste Diskrepanz zwischen der Spektraltheorie der Relaxation und dem experimentellen Befund ist vom Verfasser schon des öfteren zur Diskussion gestellt worden, ohne daß diese Anregung von den Mathematikern aufgegriffen worden wäre.

Es gibt zwar nichtlineare Theorien der Relaxation, z. B. die von *Scott-Blair* und seinen Mitarbeitern und auch eine eigene Theorie, die auf Gammafunktionen führen; sie befriedigen aber insofern noch nicht ganz, als die eine z. B. bewußt stoffliche Entitäten mit gebrochenem Dimensionsexponenten definiert und die andere die bei Ingenieuren beliebte Form der dimensionslosen Rechnung benutzt, um die oben genannten Schwierigkeiten zu umgehen. Beides führt zu einem gewissen Verzicht auf die Entscheidung der inneren physikalischen Zusammenhänge, die dem ganzen Relaxationsmechanismus zugrunde liegen.

Die Nahewirkungstheorie der Relaxation (Dispersionstheorie)

Im folgenden wird nun versucht, eine elementare Darstellung des nichtlinearen Relaxationsvorganges zu geben, bei dem die inneren Zusammenhänge noch durchschaubar sind. Diese Theorie geht von der Auffassung aus, die auch schon früher verschiedentlich geäußert wurde, daß Tangentialstörungen nicht unvermittelt in die Ferne wirken können, sondern sich mit endlicher Ausbreitungsgeschwindigkeit senkrecht zur Ebene der Scherverformung ausbreiten.

Hierbei wird der Einfachheit halber angenommen, daß diese Ausbreitungsgeschwindigkeit linear veränderlich ist, was sicher nicht der Fall ist (konstante Dispersion). Im Interesse der Einfachheit der Rechnung wird diese Annahme aber gemacht, weil sie schon einen erheblichen Fortschritt gegenüber der älteren linearen Theorie darstellt, und das Experiment soll zeigen, inwiefern diese Vereinfachung dem Tatsachenbestand entspricht. Die Theorie ist also noch keine allgemeine Dispersionstheorie, wie es eigentlich sein sollte. Es ist aber dennoch erstaunlich, wie weit schon diese einfache Erweiterung der linearen *Maxwell*schen Theorie führt. Es muß vorweggenommen werden, daß diese Theorie keineswegs die Spektraltheorien überflüssig macht. Es gibt vielmehr eine Reihe von Erscheinungen, die nicht ohne ein Relaxationsspektrum oder ein Dispersionsspektrum erklärlich sind. Sie schließt aber diese Spektraltheorien auch nicht aus. Im Gegenteil, sie zeigt, daß man zu dem Endergebnis auch unter Beibehaltung des linearen *Maxwell*schen Relaxationstheorems gelangt. Sie erklärt jedoch in einfacher Weise, warum lineare Relaxation mit nicht-*Newton*schem Fließverhalten verträglich ist. Sie zeigen ferner, daß nicht jedes abweichende Verhalten vom *Newton*schen Gesetz notwendigerweise als ein spektrales Verhalten gedeutet werden muß. Wenn also ein rheonomes System nicht nach einer reinen Exponentialfunktion relaxiert, so muß daran nicht unbedingt ein polychromatischer Relaxationsmechanismus bzw. eine Vielzahl von Relaxationsmechanismen schuld sein.

Man begreift auch, welche Vorsicht geboten ist, wenn aus einem Spektrum der Relaxation Schlüsse auf eine eventuelle Polymolekularität in der Zusammensetzung der Substanz gezogen werden sollen. Es muß betont werden, daß die Annahme einer endlichen Ausbreitungsgeschwindigkeit eine not-

wendige Forderung ist, während die Spektraltheorie bestenfalls eine ausreichende Hypothese darstellt, für die im Einzelfalle der strenge Beweis für die Notwendigkeit zu bringen wäre. Man denke nur an chemisch reine kristalline Substanzen (Elemente), die beispielsweise strukturviskos sind, wie Selen, für die nach der bisherigen Auffassung eine spektrale Verteilung von Relaxationsmechanismen postuliert werden müßte. Das ist zwar nicht völlig ausgeschlossen, erscheint aber recht gezwungen für homogene und isotrope Körper. Die Forderung nach einer endlichen Ausbreitungsgeschwindigkeit bleibt aber auch für diese eine notwendige Forderung.

Die Theorie geht also von der Auffassung aus, daß das Geschwindigkeitsgefälle:

$$dv/dy = \delta^2 S/\delta y\, \delta t \qquad [3]$$

sowohl ein Stromprofil dv/dy als auch eine zeitliche Verzerrungsänderung:

$$d\,tg\,\alpha/dt$$

worin $tg\,\alpha = dS/dy$ bedeuten, darstellt. In der Regel wird $dv/dy = d\gamma/dt$ gesetzt (für $tg\,\alpha = \gamma$). Das ist aber nur bei zeitloser Ausbreitung zulässig. Nimmt man dagegen eine endliche Ausbreitungsgeschwindigkeit $c = dy/dt$ an, dann wird aus [3]

$$dv/dy = (d^2S/dy^2)\, c\,. \qquad [4]$$

Eine mit diesem Geschwindigkeitsgefälle definierte *Newton*sche Viskosität führt aber zu anderen Lösungen, wie in dem mathematischen Anhang dieser Arbeit gezeigt wird. Die strenge Lösung ohne jede Vernachlässigung führt zu:

$$\ln \frac{(P_t - P_\infty)}{(P_0 - P_\infty)} = B \cdot \ln \frac{(T)}{(t + T)}\,. \qquad [5]$$

Diese Gleichung kann nur in einem doppeltlogarithmischen Netz als Gerade dargestellt werden, wenn man sowohl für die Spannung als auch für die Zeit einen unterdrückten Nullpunkt wählt, d. h. es kommt sowohl bei der Spannung als auch bei der Zeit auf eine Differenz an. B hängt sowohl von der Dicke der verformten Schicht als auch von der Fortpflanzungsgeschwindigkeit und der Relaxationsdauer ab. Die Relaxationsdauer τ liegt dort, wo die linke Seite der Gleichung [5] Null wird, nämlich bei $P_t = P_\tau$. Um überhaupt Eintragungen machen zu können, muß man den stationären Wert P_∞ kennen. Interessant ist, daß diese Theorie auch für die steilsten Relaxationskurven in der Nähe des Zeitursprungs noch endliche Spannungswerte ergibt, wie es auch sein muß.

Experimentelle Prüfung der Theorie

Zur Nachprüfung dieser Theorie wurde das Relaxationsverhalten eines Stahldrahtes untersucht, weil bei diesem Material die Relaxationsdauer schon so lang ist, daß man auch den steil ansteigenden Ast der Relaxationskurve in der Nähe des Zeitursprungs noch genau messen kann.

Das Meßgerät besteht aus einem gut temperierten Stahlzylinder, in dessen Innerem die zu untersuchende Stahlsaite mit einem Mikrometer ausgespannt werden kann. Die Saite wird elektronisch mit einem amplitudengeregeltem Erregersystem in seiner Eigenfrequenz erregt und mit der als konstant vorausgesetzten Eigenfrequenz einer ebenfalls temperierten Invarstahlstimmgabel verglichen. Die Frequenzkonstanz der amplitudengeregelten Stimmgabel wurde kontrolliert und mit mindestens $1:5 \cdot 10^{-6}$ der Eigenfrequenz befunden. Der Mitnahmebereich der beiden Schwingungen ist so gering, daß man noch gut Frequenzdifferenzen von 10^{-2} Hz nachweisen kann, was bei einer Grundfrequenz von 1000 Hz einer Ableseempfindlichkeit von 0,001% entspricht. Konstanz und Empfindlichkeit entsprechen durchaus einem Wiederholstreubereich von 0,003%, wie er tatsächlich auch gefunden wurde. Bei vollkommener Übereinstimmung der beiden Frequenzen erhält man auf dem Leuchtschirm einer Kathodenstrahlröhre eine stillstehende *Lissajous*sche Figur in Form einer Art Hysteresisschleife. Bei geringster Erschlaffung der elastischen Spannung in der Stahlsaite ändert sich deren Eigenfrequenz gegenüber der der Stimmgabel und die Schleife beginnt sich anfangs langsam, später etwas schneller zu drehen. Die Rotationsgeschwindigkeit dieser Schleife kann mit der Stoppuhr genau bestimmt werden und daraus die Spannungsdifferenz berechnet werden nach der Gleichung:

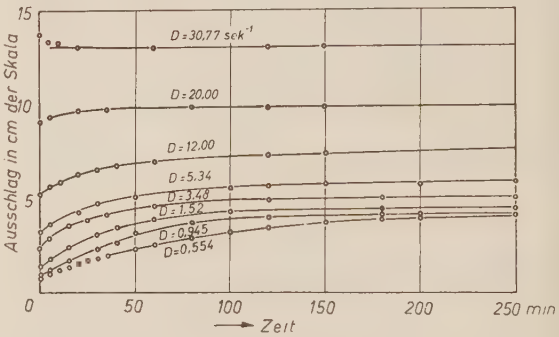


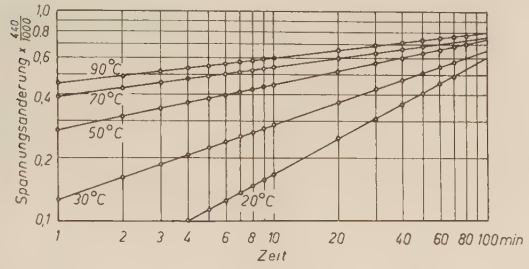
Abb. 1. Relaxationskurven von Bentonitsuspensionen
D = Schergefälle

$$d \ln P = dP/P = 2\, dv/v = 2\, d \ln v\,. \qquad [6]$$

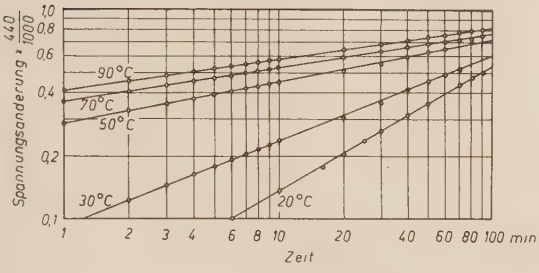
Der relative Spannungsabfall ist also doppelt so groß wie der relative Tonabfall.

Die Einzelheiten der Versuchsdurchführung können aus den Originalmitteilungen entnommen werden (1). Hier sollte lediglich gezeigt werden, in welchem Bereich die im Anhang abgeleiteten Beziehungen mit dem experimentellen Befund im Einklang stehen. Die vier folgenden Abbildungen zeigen, daß die auf der Ordinate aufgetragenen Span-

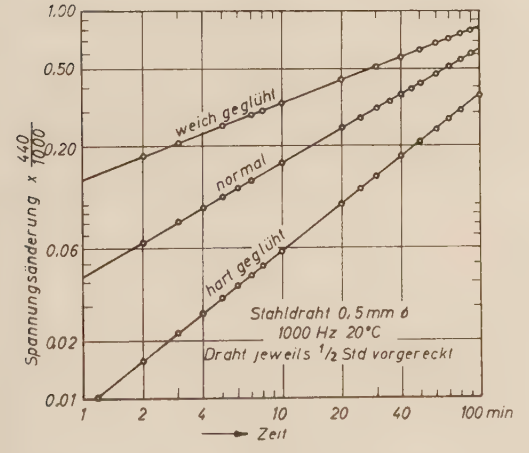
nungsabfälle gegen die auf der Abszisse aufgetragene Zeit in beiderseits logarithmischem Netz Geraden ergeben, und zwar über einen Zeitintervall von zwei Zehnerpotenzen. Die Relaxation ist stark temperaturabhängig und kann in weiten Grenzen durch Härtung bzw. Ausglühen beeinflußt werden.



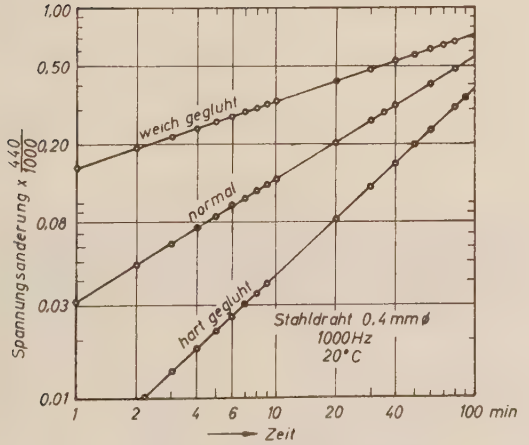
2)



3)



4)



5)

Abb. 2–5. Relaxationskurven von Stahldraht, logarithmisch

Diskussion der Ergebnisse

Aus der Gl. [5] geht hervor, daß diese für kleine Argumente des Logarithmus entsprechend $\ln x \approx x - 1$ für x-Werte in der Nähe von 1 übergeht in:

$$\frac{P_t - P_0}{P_0 - P_\infty} = -B \ln \frac{t+T}{T} . \qquad [7]$$

Für kleine Änderungen der Spannung im Verhältnis zur Gesamthöhe der angelegten Spannung ist also die Änderung proportional dem Logarithmus der Zeit, so wie es die *Trouton-Rankine*sche Gleichung [2] fordert.

Für große T geht dagegen $\ln [(t+T)/T]$ über in t/T, so daß aus Gleichung [5]:

$$\ln \frac{(P_t - P_\infty)}{(P_0 - P_\infty)} = -B \cdot (t/T) \qquad [8]$$

wird; d. h. für Zeiten, die mit der Dispersion nicht mehr kommensurabel sind, nimmt der

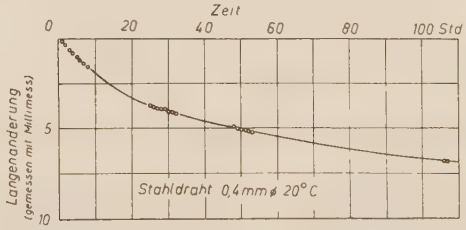


Abb. 6. Kriechkurve von Stahldraht, linear

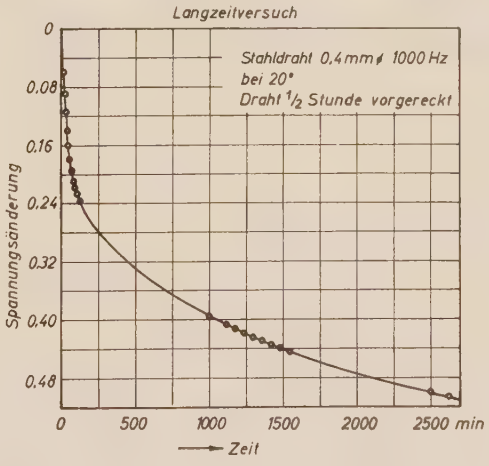


Abb. 7. Relaxationskurve von Stahldraht, linear

Logarithmus der Spannungsdifferenz gegen einen stationären Endwert mit der Zeit linear ab, so wie es die *Maxwell*sche Gleichung [1] fordert.

Damit ist gezeigt, daß die neue Theorie dem Verlauf beider Funktionen, nämlich sowohl der *Maxwell*schen Relaxationsfunktion als auch der *Trouton-Rankine*schen Relaxationsfunktion entspricht, ohne daß unbedingt ein Relaxationsspektrum angenommen werden muß. Das mit dem Experiment übereinstimmende Ergebnis der Theorie folgt einfach aus der nicht nur hinreichenden, sondern auch notwendigen Annahme einer endlichen

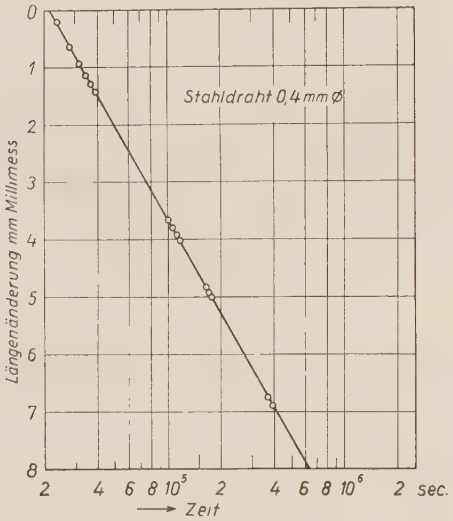


Abb. 8. Kriechkurve von Stahldraht, halblogarithmisch

Ausbreitungsgeschwindigkeit der Tangentialstörungen. Diese hat notwendigerweise auch eine nichtlineare Geschwindigkeitsverteilung zur Folge. Dieses nichtlineare Stromprofil ist aber das wichtigste Kennzeichen für Strukturviskosität; denn nur wenn dv/dy in

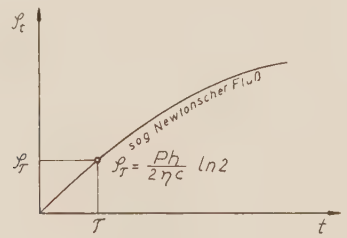


Abb. 9. Vgl. Text

Gleichung [4] nicht konstant ist, kann sich bei konstantem P (Schubspannung) ein mit dem Geschwindigkeitsgefälle veränderliches η (Viskosität) ergeben. Auch der Sinn dieser Veränderlichkeit wird richtig wiedergegeben, indem nämlich mit fortschreitender Zeit t immer dickere Schichten von der Scherbeanspruchung erfaßt werden, so daß das Geschwindigkeitsgefälle immer kleiner wird.

Die Abnahme der Schubspannung im Laufe der Zeit, die wir auch Thixotropie zu nennen pflegen, ergibt sich dergestalt nicht nur als Folge der Relaxation, sondern auch als Folge einer endlichen Fortpflanzungsgeschwindigkeit. Strukturviskosität und Thixotropie sind also auch bei monochromatischer (rein exponentieller) Relaxation miteinander verträglich, und Strukturviskosität widerspricht dann nicht mehr dem so erweiterten *Maxwell*schen Relaxationsverhalten.

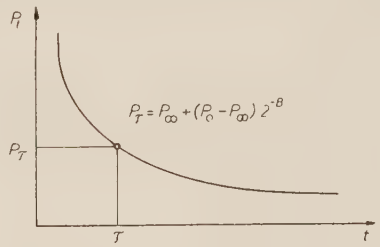


Abb. 10. Vgl. Text

Mathematischer Anhang

Die *Newton*sche Definition der Viskosität ist folgende:

$$P = \eta \frac{dv}{dy} = \eta \frac{\delta^2 s}{\delta y \delta t} = \eta \frac{\delta^2 s}{dy^2}\, c \qquad [1]$$

für $c = dy/dt$ (Fortpflanzungsgeschwindigkeit) oder $y = c\,t + k$.

Die allgemeinste Lösung dieser Gleichung ist

$$s = ay^2 + by + C, \qquad [2]$$

$$\frac{ds}{dy} = 2ay + b = \gamma, \qquad [3]$$

$$\frac{d^2 s}{dy^2} = 2a = \frac{P}{\eta c}\,; \quad a = \frac{P}{2\,\eta c}, \qquad [4]$$

für $y = 0$; $s = 0$; $C = 0$
für $y = h$; $s = S$,

daraus

$$S = ah^2 + bh \qquad [5]$$

oder

$$\frac{S - ah^2}{h} = b = \frac{S}{h} - ah \qquad [6]$$

oder

$$\gamma = \frac{P}{\eta c}\,\eta + \frac{S}{h} - \frac{P}{2\,\eta c}\,h, \qquad [7]$$

$$\gamma = \frac{P}{2\,\eta c}\,(2y - h) + \frac{S}{h}. \qquad [8]$$

Setzt man voraus, daß die Fortpflanzung der Tangentialstörungen in zähelastischen Systemen der Dispersion unterworfen ist und diese Dispersion nach der *Lord Rayleigh*schen Gleichung

$$c' = c - \lambda \frac{dc}{d\lambda} \qquad [8a]$$

zu beschreiben ist, worin

c' Gruppengeschwindigkeit,
c Phasengeschwindigkeit,
und λ Wellenlänge bedeuten,

dann ist für periodische Vorgänge

$$c = \sqrt{2\omega\mu} = \frac{4\pi\mu}{\lambda}\,, \qquad [8b]$$

worin ω Kreisfrequenz und μ kinematische Viskosität bedeuten. Es wird dann

$$\frac{dc}{d\lambda} = -\frac{4\pi\mu}{\lambda^2} \qquad [8c]$$

oder

$$c' = c + \frac{4\pi\mu}{\lambda} \qquad [8d]$$

oder

$$c = 2c'\,, \qquad [8e]$$

d. h. die Gruppengeschwindigkeit ist gleich der doppelten Phasengeschwindigkeit. Die räumliche Dämpfung ist gegeben durch

$$\delta = \sqrt{\frac{\omega}{2\mu}} \qquad [8f]$$

oder

$$\lambda = 2\pi/\delta \qquad [8g]$$

und daraus

$$2c = c + \frac{2\pi}{\delta}\,\frac{dc}{d\lambda} \qquad [8h]$$

bzw.

$$c = \frac{2\pi}{\delta}\,\frac{dc}{d\lambda}\,. \qquad [8i]$$

Die Gleichung $y = ct + k$ für $t = 0$; $y = k$ bedeutet nun, daß zur Zeit $t = 0$ die von der Störung zurückgelegte Strecke y endlich sein muß, wenn eine bleibende Verformung erfolgen soll. Setzt man diese (k) gleich der räumlichen Dämpfung $\frac{1}{\delta}$, dann ist

$$k = \frac{1}{\delta} = \frac{c}{2\pi}\,\frac{d\lambda}{dc} \qquad [8k]$$

oder

$$y = ct + \frac{c}{2\pi}\,\frac{d\lambda}{dc} \qquad [8l]$$

oder

$$y = c\left(t + \frac{d\lambda}{2\pi\,dc}\right) \qquad [8m]$$

oder abgekürzt für $\frac{d\lambda}{2\pi\,dc} = \tau$

$$y = c\,(t+\tau) \qquad [8n]$$

oder

$$c = \frac{y}{t+\tau}\,. \qquad [8o]$$

Dadurch, daß die Gruppengeschwindigkeit größer ist als die Phasengeschwindigkeit, ergibt sich also eine Voreilung des Energiezentrums der Störung gegenüber der Phase oder eine Voreildauer um den Betrag τ. Die Ursache dieser Voreildauer ist die Dispersion unter der Voraussetzung, daß der Platzwechselvorgang ein periodischer Vorgang ist. Diese Voreildauer hat also zunächst nichts zu tun mit der Retardationsdauer der Kriechkurve analog zur Relaxationsdauer.

$$\gamma = \frac{P}{2\eta}\left(\frac{2y-h}{y}\right)(t+\tau) + \frac{S}{h}\,, \qquad [9]$$

$$\gamma = \frac{P}{2\eta}\left(2-\frac{h}{y}\right)(t+\tau) + \frac{S}{h}\,, \qquad [10]$$

$$\frac{\gamma}{t+\tau} = \frac{P}{2\eta}\left(2-\frac{h}{y}\right) + \frac{S}{h\,(t+\tau)}\,. \qquad [11]$$

Für $\frac{\gamma}{t+\tau} = \dot{\gamma} \neq$ *konstant* wird das *Maxwell*sche Relaxationstheorem

$$\frac{dP}{dt} = \varepsilon\dot{\gamma} - \frac{P}{\tau} \qquad [12]$$

wie folgt erweiter:

$$\frac{dP}{dt} = \varepsilon\left[\frac{P}{2\eta}\left(2-\frac{h}{y}\right) + \frac{S}{h\,(t+\tau)}\right] - \frac{P}{\tau}\,, \qquad [13]$$

$$\frac{dP}{dt} = \frac{P}{2\tau}\left(2-\frac{h}{y}\right) + \frac{\varepsilon S}{h\,(t+\tau)} - \frac{P}{\tau}\,, \qquad [14]$$

$$\frac{dP}{dt} = \frac{P}{\tau}\left[\left(1-\frac{h}{2y}-1\right)\right] + \frac{\varepsilon S}{h\,(t+\tau)}\,, \qquad [15]$$

$$\frac{dP}{dt} = \frac{\varepsilon\cdot S}{h\,(t+\tau)} - \frac{P}{\tau}\cdot\frac{h}{2y}\,, \qquad [16]$$

$$\frac{dP}{dt} = \frac{\varepsilon\cdot S}{h\,(t+\tau)} - \frac{P}{\tau}\,\frac{h}{2c\,(t+\tau)}\,, \qquad [17]$$

$$\frac{dP}{\frac{\varepsilon S}{h} - \frac{Ph}{2c\tau}} = \frac{dt}{t+\tau}\,, \qquad [18]$$

$$(h\,2c\tau)\,\frac{dP}{(\varepsilon S\,2c\tau - Ph^2)} = \frac{dt}{t+\tau}\,, \qquad [19]$$

$$\frac{2c\tau}{h}\,\frac{dP}{\left(\frac{\varepsilon S\,2c\tau}{h^2} - P\right)} = \frac{dt}{t+\tau} \text{ für } \frac{2c\tau}{h} = \frac{1}{B}\,, \qquad [20]$$

$$\int\frac{dP}{A-P} = B\int\frac{dt}{t+\tau} \text{ für } \frac{\eta S\,2c}{h^2} = A\,, \qquad [21]$$

$$\frac{\varepsilon S}{h\tau} = AB\,,$$

$$-\ln(A-P_t) = B\ln(t+\tau) + k; \qquad [22]$$

Randbedingungen für $t = 0$; $P = P_0$

$$-\ln(A-P_0) = B\ln\tau + k, \qquad [23]$$

für $t = \infty$; $P_t = P_\infty$

$$-\ln(A-P_\infty) = \infty\,, \qquad [24]$$

$$A = P_\infty.$$

Substituiert und subtrahiert ergibt das

$$-\ln(P_\infty - P_t) = B\ln(t+\tau) + k, \qquad [25]$$

$$\frac{-\ln(P_\infty - P_0) = B\ln\tau + k}{\ln\frac{(P_\infty - P_0)}{(P_\infty - P_t)} = B\ln\frac{(t+\tau)}{\tau}} \qquad [26]$$

für $P_\infty < P_0$ und $P_\infty < P_t$

$$\ln\left(\frac{P_0 - P_\infty}{P_t - P_\infty}\right) - B\ln\left(\frac{t+\tau}{\tau}\right), \qquad [27]$$

$$\ln\left(\frac{P_t - P_\infty}{P_0 - P_\infty}\right) = -B\ln\left(\frac{t+\tau}{\tau}\right), \qquad [28]$$

$$-\frac{d\ln P}{d\ln t} = B = \frac{h}{2c\tau}, \qquad [29]$$

$$\tau = \frac{h}{2\,c\,d\ln P/d\ln t}. \qquad [30]$$

Für $dP/dt = 0$ d. h. P = *konstant* erhält man aus Gl. (17)

$$\frac{\varepsilon S}{h(t+\tau)} = \frac{Ph}{2c\tau(t+\tau)}, \qquad [31]$$

für $\frac{S}{t+\tau} = v$ ergibt sich durch Differentation $v = \frac{ds}{dt}$

$$\varepsilon\frac{dS}{dt} = \frac{Ph^2}{2c\tau(t+\tau)} \qquad [32]$$

$$\varepsilon\int dS = \frac{Ph^2}{2c\tau}\frac{dt}{t+\tau} = \frac{Ph^2}{2c\tau}\ln(t+\tau) + C \qquad [33]$$

für $\varepsilon\tau = \eta$

$$S = \frac{Ph^2}{2\eta c}\ln(t+\tau) + C \qquad [34]$$

für $t = 0$; $S = 0$; $C = -\frac{Ph^2}{2\eta c}\ln\tau$ [35]

$$S_t = \frac{Ph^2}{2\eta c}\ln\left(\frac{t+\tau}{\tau}\right). \qquad [36]$$

Setzt man für $\frac{Ph^2}{2\eta c} = A$, wird aus Gl. [36]

$$S_t = A\ln\frac{(t+\tau)}{\tau}. \qquad [37]$$

Schrifttum

1) *Umstätter, H.*, Z. Metallk. **45**, H. 8, 469–475 (1954).

Wissenschaftliche Kurzberichte

Kurz-Mitteilungen sichern rasch ***die Priorität.*** *Die Verantwortung für den Inhalt trägt der Autor. Erscheinungstermin ca. innerhalb 2–6 Wochen nach Einreichung. Umfang der* ***deutlich*** *(Formeln!) geschriebenen Manuskripte bis zu 2 Maschinenseiten, Abbildungen vermeiden. Sonst klischierfähige Zeichnungen mit Beschriftung in weichem Blei. Sonderdruckfreiexemplare wie bei Originalarbeiten. Manuskripte an: Prof.* ***F. H. Müller,*** *Marburg/L., Calvinstraße 14.*
Herausgeber und Verlag

Aus dem Institut für Ernährung der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Potsdam-Rehbrücke

Zur Bindung organischer Lösungsmittel durch Kartoffelstärke

Von M. Ulmann und F. Schierbaum

Mit 2 Tabellen

(Eingegangen am 18. Januar 1958

Es ist bekannt, daß sich vorgequollene Zellulose durch ein hydrophiles organisches Lösungsmittel entwässern läßt, und daß letzteres durch ein hydrophobes Lösungsmittel verdrängt werden kann. Ein Teil dieser hydrophoben Verdrängungsflüssigkeit wird von der Zellulose sehr fest gebunden. *H. Staudinger* (1) spricht in diesem Zusammenhange von Inklusionszellulosen, wobei angenommen wird, daß sterische Verhältnisse in der Zellulose für die Inklusion organischer Lösungsmittel verantwortlich zu machen sind. Von *H. Grotjahn* und *K. Heß* (2) wird im Zusammenhang mit der Bestimmung der inneren Oberfläche von Zellstoffen sowie ihrer Beeinflussung eine Fixierung der imbibierten Verdrängungsmittel an der durch Quellung vergrößerten inneren Oberfläche angenommen. Die Reaktionsfähigkeit gequollener Zellulosen bleibt auch nach Ersatz des Wassers durch ein hydrophobes Lösungsmittel bewahrt. Von *A. N. Bykow* und Mitarb. (3) konnte die Erscheinung der Inklusion auch zur Erhöhung der Reaktionsfähigkeit von Azetylzellulose und Polyamidfasern herangezogen werden.

Da Zellulose und Stärke – insbesondere aber deren lineare Komponente Amylose – in vieler Hinsicht ein analoges Verhalten zeigen, war es naheliegend zu untersuchen, ob auch in der nativen Stärke organische Lösungsmittel inkludiert werden können. Hierbei bleibt es offen, inwieweit Beziehungen zu den Einschlußverbindungen von Stärke und Zyklodextrinen mit Jod, die bereits recht eingehend untersucht sind (4), bestehen und auch zu den „Amylose-Fettsäure-Komplexen", sowie den zur Abtrennung der Amylose von Amylopektin aus verkleisterter Stärke dienenden, kristalloiden „Amylose-Addukten" mit verschiedenen höheren Alkoholen und auch weiteren organischen Verbindungen.

Es gelangten unter Anwendung einer handelsüblichen Kartoffelstärke zwei Verfahren für die Gewinnung von Inklusionsstärken zur Anwendung.

1. Behandlung von Stärke mit definiertem Wassergehalt bei Zimmertemperatur mit überschüssigen hydrophilen und hydrophoben Lösungsmitteln auf der Schüttelmaschine.

2. Behandlung von Stärke definierten Wassergehaltes im Jenaer G3-Filtertiegel mit den betreffenden Lösungsmitteln in der Siedehitze unter dem Rückfluß.

Anschließend wurde in beiden Fällen 48 Std. im Vakuum über Blaugel bei Zimmertemperatur und danach 45 Min. im Infrarottrockenschrank getrocknet und aus der Gewichtsdifferenz zwischen eingesetzter Stärketrockensubstanz und getrockneter Inklusionsstärke die Menge an inkludiertem Lösungsmittel bestimmt. Erwähnt sei, daß an sich schon eine 20–30 Min. währende Infrarottrocknung zur völligen Entwässerung von Feuchtstärke (30–40% H_2O) ausreichend ist.

Daß bei den durchgeführten Versuchen tatsächlich gewisse Anteile der angewandten organischen Lösungs-

mittel von der Stärke gebunden werden, konnte auch qualitativ in gleicher Weise erkannt werden wie bei der Zellulose. Stärkeproben, die nach Entwässerung mittels Methanol mit Tetrachlorkohlenstoff, Methylenchlorid, Petroläther, Schwefelkohlenstoff, Nitrobenzol bzw. Pyridin behandelt worden waren, erwiesen sich nach den folgenden Vakuum- und Infrarottrocknungen und bei Lagerung unter Feuchtigkeitsausschluß als völlig geruchlos. Erst nach dem Anfeuchten war der charakteristische Geruch der genannten Lösungsmittel in jedem Falle deutlich wahrnehmbar. Da sich zeigte, daß auch die zur Entwässerung verwendeten hydrophilen Lösungsmittel von der Stärke sehr fest gebunden werden können, wurde zunächst die durch ihre Einwirkung auf Stärke nach der Trocknung zu beobachtende Gewichtszunahme bestimmt. Tabelle 1 bringt dafür einige Beispiele.

Tabelle 1

Behandlung von luftfeuchter und vakuumgetrockneter Kartoffelstärke mit hydrophilen Lösungsmitteln bei Zimmertemperatur und bei deren Siedetemperatur (in Prozent Lösungsmittel nach Vakuumtrocknung bei 20 ° C und Infrarottrocknung)

Lösungsmittel	Stärke	% Lösungsmittel in der Stärke nach Behandlung bei: Zimmertemp.	Siedetemp.
Methylalkohol	luftfeucht	1,1–1,6	0,6–2,0
	vakuumtrocken	0,3–0,9	0,9–2,3
Äthylalkohol	luftfeucht	2,4–3,3	3,3–3,6
	vakuumtrocken	0,1–0,7	1,4–2,4
Propylalkohol	luftfeucht	0,5–1,1	4,5–4,8
	vakuumtrocken	<0,1–0,2	0,3–0,8
i-Propylalkohol	luftfeucht	0,1–0,9	3,6–4,3
	vakuumtrocken	0,1–0,4	0,3–0,9
Dioxan	luftfeucht	0,6–1,1	7,0–7,9
	vakuumtrocken	0,5–0,7	1,0–1,9
Azeton	luftfeucht	1,0–2,0	2,2–4,8
	vakuumtrocken	0,3–1,0	1,2–1,7

Wie ersichtlich, erweist sich der zu beobachtende Effekt als abhängig von der Temperatur der Behandlung und vom Wassergehalt der Stärke. Auch die Dauer der Behandlung ist von einigem Einfluß auf das Ergebnis, jedoch konnte beim Variieren der Versuchsbedingungen auch bei längerer Einwirkung als 30 Min. keine weitere Erhöhung der gebundenen Lösungsmittelmenge festgestellt werden.

Die gleichen Faktoren sind es auch, die bei der nachfolgenden Behandlung der Stärke mit hydrophoben Lösungsmitteln die Inklusion derselben beeinflussen. Einige Beispiele dafür sind in Tab. 2 zusammengestellt. Hierbei fällt besonders die Zunahme des Inklusionseffektes bei den Stärken auf, die vor der Lösungsmittelbehandlung bis zur kapillaren Sättigung Wasser aufnehmen konnten. Andererseits konnte bei Versuchen mit Äthylalkohol festgestellt werden, daß mit zunehmendem Wassergehalt desselben der Inklusionseffekt stetig geringer wurde. Aus dieser Gegenüberstellung kann gefolgert werden, daß der Quellungszustand der Stärke entscheidend für das Ausmaß der Inklusion ist.

Tabelle 2

Inklusion organischer Lösungsmittel in luftfeuchter nativer Kartoffelstärke (in % Lösungsmittel nach Vakuumtrocknung bei 20° C und Infrarottrocknung)

Versuchsbedingungen	% Lösungsmittel in der Stärke nach Trocknung hydrophil	hydrophob	
Stärke bei Zimmertemperatur	*Methanol* 1,3–1,6	*Äther*→CCl_4 3,3–3,8	3,0–3,9
Desgl. mit Wasser gesättigt; bei Zimmertemperatur	*Methanol* 1,2–1,5	*Äther→Benzol* 5,5–5,7	5,0–6,0
Stärke bei Zimmertemp.	*Azeton* 2,6–3,4	*Äther→Benzol* 3,2–3,6	3,0–3,5
Desgl. bei Siedetemp.	*Azeton* 4,5–4,8	*Äther→Benzol* 5,0–5,3	5,1–5,6
Stärke mit Wasser gesättigt; bei Siedetemp.	*Azeton* 5,4–5,6	CS_2 5,8–5,9	
Desgl.	*Azeton* 5,4–5,6	*Petroläther* 5,4–5,7	
Desgl.	*Tetrahydrofuran* 6,8–6,9	CCl_4 5,7–5,8	
Stärke bei Siedetemp.	*Pyridin* 3,7–3,8	CCl_4 4,5–4,9	

Die vorliegenden ersten Versuche sprechen dafür, daß auch bei der nativen Stärke in bezug auf die Bindung organischer Lösungsmittel der Zellulose (und anderen hochpolymeren Naturstoffen) analoge Verhältnisse vorliegen.

Fräulein *B. Wills* danken wir für die sorgfältige Durchführung der experimentellen Arbeiten.

Schrifttum

1) *Staudinger, H.* und *W. Döhle,* J. prakt. Chemie **161**, 219 (1942); *Staudinger, H., W. Döhle* und *O. Heick,* J. prakt. Chem. **161**, 191 (1942); *Staudinger, H., K. H. In den Birken* und *M. Staudinger,* Makromol. Chem. **9**, 148 (1953); *Staudinger, H.* und *W. Döhle,* Makromol. Chem. **9**, 188 (1953).

2) *Grotjahn, H.* und *K. Heß,* Kolloid-Z. **129**, 128 (1952).

3) *Bykow, A. N.* und *A. B. Pakshwer,* Kolloid-J. (russ.) **19**, 77 (1957); *Bykow, A. N., M. I. Iwanowa* und *A. B. Pakshwer,* Kolloid-J. (russ.) **19**, 542 (1957).

4) *Cramer, Fr.,* Einschlußverbindungen, S. 60–61 (Berlin-Göttingen-Heidelberg 1954).

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Johann-Wolfgang-Goethe-Universität, Frankfurt a. M.

Hohlräume in Proteinen, eine Erklärung der reversiblen Denaturierung des Chymotrypsinogens

Von J. Stauff und J. Rasper

(Eingegangen am 5. Februar 1958)

Der strukturelle Aufbau der Proteine ist besonders in Bezug auf die Anordnung und Stabilität (die sogenannte Tertiärstruktur) der mit großer Wahrscheinlichkeit spiralig verdrehten Peptidketten noch wenig aufgeklärt. Gewisse Aufschlüsse über die Art ihrer inneren gegenseitigen Verknüpfungen können durch Untersuchungen der Denaturierung der Proteine erhalten werden, bei der reversible und irreversible Änderungen ihres Aufbaus eintreten können. Von besonderem Interesse sind die reversiblen Veränderungen, da sie möglicherweise die Vorstufen darstellen, von denen aus die irreversiblen Vorgänge ihren Ausgang nehmen. Über das Wesen derartiger reversibler Denaturierungen ist relativ wenig bekannt, da sie sich meist nur in speziellen Änderungen chemischer [enzymatischer Aktivität (1)] oder physikalischer Eigenschaften [Löslichkeit (2)] bemerkbar machen, die zumeist keinen tieferen Einblick in den Mechanismus des Vorganges gestatten.

Bereits früher wurde festgestellt (3), daß nicht nur bei denjenigen Proteinen reversible Veränderungen beim Erwärmen eintreten, die, wie das Chymotrypsinogen, eine leicht zu beobachtende Löslichkeitsänderung zeigen, sondern auch bei anderen, wo dies nur durch verfeinerte Methoden zu beobachten ist.

Im Rahmen einer größeren Untersuchung über die Proteindenaturierung sollte nun versucht werden, das Wesen der *reversiblen* Veränderungen zunächst eines solchen Proteins aufzuklären, bei dem der Effekt als solcher sichergestellt war. Hierzu wurden Messungen der Lichtstreuung in einer früher beschriebenen Apparatur (4), p_H-Messungen, dilatometrische Messungen und vor allem Messungen des Brechungsinkrements (als Brechungsinkrement wird die Größe $(n - n_0)c_g$ verstanden, n = Brechungsindex der Lösung, n_0 = Brechungsindex des Lösungsmittels, c_g = Gewichtskonzentration in g/l) in einem besonders hierfür konstruierten Differentialrefraktometer nach dem Prinzip von *Schulz, Bodman* und *Cantow* (5) durchgeführt. Letzteres gestattete Brechungsindexdifferenzen wäßriger Lösungen im Temperaturbereich von 10 — 60 °C bis $0{,}8 \cdot 10^{-6}$ Einheiten zu bestimmen. (Das Instrument enthielt eine automatische Kamera, mit der auch zeitlich veränderliche Vorgänge registriert werden konnten.)

Es wurde nun beobachtet, daß das Brechungsinkrement des Chymotrypsinogens in ungepufferten Lösungen im p_H-Bereich zwischen 2 und 3 (das sind die Bedingungen, die von *Eisenberg* und *Schwert* (2) angegeben worden sind) beim Erwärmen bis 38 °C monoton abnimmt, zwischen 38 und 39° sprunghaft ansteigt (um 2 — 2,5%) und danach weiter abnimmt. Im gleichen Temperaturintervall nimmt das partielle spezifische Volumen um etwa den gleichen Betrag ab, vor und nach dem Sprung steigt es monoton an. Beim Abkühlen tritt in beiden Fällen kein Sprung auf, wohl aber, wenn das Erwärmen nach einiger Zeit wiederholt wird.

Bei der Intensität der Lichtstreuung τ ungepufferter Lösungen ist bis 38 °C keine Änderung zu beobachten, danach steigt die Intensität an, bis sie oberhalb 50° etwa konstant wird. Hier ändert sich $d\tau/dT$ sprunghaft.

In elektrolythaltigen Lösungen (p_H = 2,5, Ionenstärke etwa 0,05) ändert sich das mittlere Molgewicht, aus der Lichtstreuung, berechnet bis 38° allmählich, oberhalb davon setzt eine starke Aggregation ein. In sehr charakteristischer Weise ändert sich hier der zweite Virialkoeffizient B; er hat zwischen 37 und 38° ein Maximum.

Die aus p_H-Messungen berechnete Protonenaktivität nimmt bis 38° nur wenig ab, fällt dann aber erheblich, um oberhalb 50° konstant zu werden. Der gesamte Abfall ist etwa das dreifache der Proteinkonzentration. Hier ändert sich auch $d[H^+]/dT$ fast sprunghaft.

Änderungen in diesem Temperaturintervall sind nicht auf das p_H-Gebiet von 2 bis 3 beschränkt, Lichtstreuungsmessungen bei p_H = 7,0 in gepufferter Lösung zeigen ebenfalls eine starke Änderung von $d\tau/dT$, doch mit entgegengesetztem Vorzeichen als bei p_H 2,5.

Werden die Lösungen schnell auf Temperaturen oberhalb 38° erwärmt, so braucht die Brechungsinkrement-Änderung eine gewisse Zeit, bis sie ihren Endwert erreicht, die Kinetik konnte gemessen werden.

Wir möchten aus alledem den Schluß ziehen, daß das native Chymotrypsinogen Hohlräume enthält, in welche bei Zimmertemperatur kein Wasser eindringen kann. Beim Erwärmen dehnt sich das Protein aus, wodurch schließlich so große Öffnungen entstehen, daß Wasser in die Hohlräume eindringen kann; dabei nimmt das partielle spezifische Volumen ab und das damit zusammenhängende Brechungsinkrement zu. Der offensichtliche Zusammenhang zwischen beiden Größen beweist, daß es sich um eine Änderung beim Protein und nicht beim Lösungsmittel handeln muß. In der neu entstandenen Grenzfläche des Hohlraumes müssen sich (wahrscheinlich 3, s. *Eisenberg* und *Schwert* (2)] Protonenakzeptoren befinden (NH_2-Gruppen), die mit den Protonen der Lösung in ein Gleichgewicht treten können, das sich mit zunehmender Temperatur zugunsten des protonenhaltigen Proteins verschiebt. Die hierbei entstehende Substanz ist in Elektrolyten schwerer löslich als das native Protein, die Löslichkeit hängt von der Elektrolytkonzentration ab. Beim Abkühlen scheint dieser Prozeß rückläufig zu sein, doch braucht er dazu eine gewisse Zeit, da kein Sprung zu beobachten ist (s. o.).

Die von *Eisenberg* und *Schwert* (2) beschriebenen Gleichgewichte zwischen „nativem" und denaturiertem Protein beziehen sich auf solche zwischen dem Protein nach dem Temperatursprung und dem Protein, das 3 Protonen zusätzlich enthält. Das Gleichgewicht befindet sich bei etwa 40° noch fast vollständig auf Seiten des „protonenarmen" und erst oberhalb 45° auf Seiten des „protonenreichen" Proteins. Die Aufnahme der Protonen kann aber nur eintreten, wenn das Protein vorher gewissermaßen „aufgegangen" ist. Zum Aufgehen selbst ist eine Aktivierungsenergie nötig, wie die Zeitabhängigkeit der Änderung des Brechungsinkrements beweist. Einzelheiten seien einer ausführlichen Veröffentlichung vorbehalten.

Schrifttum

1) *Kunitz, M.*, J. Gen. Physiol. **32**, 241 (1948).
2) *Eisenberg, M. A.* u. *G. W. Schwert*, J. Gen. Physiol. **34**, 583 (1951).
3) *Stauff, J.*, Kolloid-Z. **146**, 48 (1956).
4) *Uhlein, E.* u. *J. Stauff*, Kolloid-Z. **142**, 150 (1955).
5) *Schulz, G. V.*, *B. Bodman* u. *H. J. Cantow*, Z. Naturforschg. **7a**, 760 (1952).

Buchbesprechungen

Nuclear and Radiochemistry. Von *G. Friedlander* und *J. W. Kennedy*. IX, 468 Seiten mit 64 Abbildungen und 15 Tabellen (New York 1955, J. Wiley & Sons Inc.). Preis: geb. $ 7,50.

Das vorliegende Buch ist als Lehrbuch, offensichtlich besonders in Hinsicht auf eine Einführung des jungen Studenten in seinen zukünftigen Arbeitsbereich als Kernspezialist gedacht. Entsprechend enthält es in der in USA üblichen Weise zu jedem Kapitel eine Anzahl Übungsaufgaben (mit Angabe der Lösung), mit deren Hilfe der Leser das Verständnis des Durchgearbeiteten kontrollieren kann.

Beginnend mit der Entdeckung der Radioaktivität werden in den insgesamt 13 Kapiteln (2 mehr als in der Ausgabe 1949) unter anderem: Struktur der Kerne, Kernreaktionen, Abklinggesetze, Wechselwirkung von Strahlung und Materie einschließlich des jeweils zugehörigen kurzen Abrisses der theoretischen Gedankengänge gebracht. Andere Kapitel enthalten Experimentiertechnisches, dargeboten in Kürze, wie Erzeugung und Studienmöglichkeit von Kernreaktionen, Strahlungsmessungen, statistische Auswertungsverfahren. In einem der letzten Kapitel sind die chemischen Anwendungen, unter anderen die Tracer-Methode, auch die Chemie der heißen Atome, in den 2 neueingefügten etwas Reaktortechnik und militärische Anwendung, sowie kosmische Probleme dargelegt. Der Anhang enthält eine Reihe von ausführlichen und nützlichen Tabellen.

Man vermißt als Gegenstück zur Spaltungsreaktion (Fission) noch die Verschmelzung (Fusion), die jedoch seinerzeit noch weitgehend neu und geheim, sicher in der nächsten Auflage enthalten sein dürfte.

Das Buch ist dem Zweck entsprechend klar und übersichtlich abgefaßt und kann für den Anfängerunterricht auf deutschen Universitäten bei der Ausbildung von Kerningenieuren, -Physikern und -Chemikern wertvoll sein. Nicht gedacht ist es für denjenigen, der die Grundkenntnisse der Entwicklung von Theorie und Technik über Kernbau bis zum Stande etwa 1940 oder etwas später schon besitzt und sich über den neuesten Ausbau unseres Wissens auf diesem Gebiet der Kernchemie zu informieren wünscht. *F. H. Müller* (Marburg)

Metal Amine Formation in Aqueous Solution. Theory of the Reversible Step Reactions (Metallische Amminkomplexe in wäßriger Lösung. Theorie der reversiblen Stufenreaktionen). Von *J. Bjerrum*-Kopenhagen. 296 Seiten mit 22 Abbildungen und 84 Tabellen (Kopenhagen 1957, P. Hasse & Son). Preis: kart. $ 5.50.

In den letzten Jahrzehnten hat die Frage der näheren Charakterisierung der bei Komplexbildung in Lösung vorhandenen Typen von Komplexverbindungen in zunehmendem Maße an Bedeutung gewonnen. An diesem Problem besteht nicht nur ein berechtigtes theoretisch-wissenschaftliches Interesse, auch die industrielle Forschung legt im Hinblick auf technische Anwendungen aus den verschiedenartigsten Gründen Wert auf die Kenntnis komplexbildender Vorgänge in Lösung. Die bahnbrechende Arbeit auf dem Gebiet der Untersuchung von Stufengleichgewichten in wäßrigen Lösungen ist die 1941 erschienene Dissertation von *J. Bjerrum*, in der u. a. eingehend die Theorie der reversiblen Stufenreaktionen dargelegt wird, die den Ausgangspunkt für alle weiteren Untersuchungen anderer Autoren darstellt. Am Beispiel von Amminkomplexen einer großen Zahl von Schwermetallen hat *Bjerrum* zeigen können, wie man durch Bestimmung der Konzentration des freien, nicht komplex gebundenen Liganden die entsprechende Bildungsfunktion erhalten kann, aus der dann die individuellen bzw. Bruttobildungskonstanten der einzelnen in einem System unter bestimmten Bedingungen auftretenden Komplextypen abgeleitet werden können. Nach der *Bjerrum*schen Methode sind in den letzten Jahren zahlreiche Komplexsysteme untersucht worden.

Es ist erfreulich, daß die *Bjerrum*sche Dissertation, die für alle diejenigen, die auf dem Gebiet der Komplexchemie arbeiten, von großer Wichtigkeit ist, nunmehr wieder erhältlich ist.

H. L. Schläfer (Frankfurt a. M.)

Fortschritte der Verfahrenstechnik, Band 2, Von *Miessner* und *U. Grigull*-Leverkusen. 720 Seiten mit 94 Abbildungen und 36 Tabellen (Weinheim 1956, Verlag Chemie). Preis: geb. DM 53,—.

Hiermit liegt der 2. Band der Fortschritte der Verfahrenstechnik als eine gewisse Weiterführung des *Eucken-Jakob* „Chemieingenieur" vor. Wieder werden von namhaften Fachleuten und Praktikern als Mitarbeiter die neuesten Entwicklungen der verschiedensten Gebiete kurz dargelegt, unter Angabe von jeweils sehr ausführlicher Literatur. Beispiele des Gebotenen sind unter anderem: Vakuumtechnik und Molekulardestillation, Wärmeübertragung, Hochtemperaturtechnik, Trocknung, Stromklassieren, Zerkleinern, Ionenaustausch, Dosieren, Regelung und Messung. Insgesamt 21 verschiedene Themen sind auf diese Art behandelt. Im Oberflächenschutz und Korrosion z. B. wird das Verhalten von Kunststoffen einschließlich der modernen Auskleidungsverfahren auf ca. 4 Seiten unter Angabe von 250 Einzelzitaten besprochen, um einen Begriff der Darstellungsart zu skizzieren. In derartig kurzen Texten kann naturgemäß der Inhalt der einzelnen angeführten Arbeiten nur summarisch zusammengestellt sein. Jedoch besteht auf Grund dieser Zusammenstellung und der Zitate rasch die Möglichkeit für den Leser, sich über ihn speziell interessierende Punkte schnell einen Literatureinblick zu beschaffen und zu sehen, welche neuesten Entwicklungen in den 2 Berichtsjahren eingetreten sind. Genau dies aber ist das Ziel der Herausgeber, die damit dem Techniker der Industrie wertvolle Hilfe leisten.

F. H. Müller (Marburg)

The Industrial Chemistry, Properties and Application of Silicones (Eigenschaften und technische Anwendung der Silikone). Von *Ch. E. Reed.* (Edgar Marburg Lecture 1956) 47 Seiten mit 56 Abbildungen und 12 Tabellen (Philadelphia 1956, American Society for Testing Materials). Preis: brosch. $ 1.50.

Die Broschüre ist eine Wiedergabe der 30. *Edgar Marburg* Lecture, die von der Amerikanischen Gesellschaft für Materialprüfung auf dem jährlichen Meeting gehalten wurde. Eigenschaften der Silicone und technischen Anwendungen werden behandelt. *F. H. Müller* (Marburg)

ABC des Molkereilaboratoriums, 2. Auflage. Anleitung zur Durchführung der gebräuchlichsten Untersuchungsverfahren für Milch und Milcherzeugnisse. Von *E. Mundinger*-Tübingen. VIII, 336 Seiten mit 243 Abbildungen (Berlin 1957, Springer Verlag). Preis: geb. DM 28,50.

Die Untersuchung von Milch und Milcherzeugnissen spielt im Zuge der Lebensmittelüberwachung eine besondere Rolle. Hierzu benötigen die Überwachungsstellen geeignete Anleitungen, und es ist daher zu begrüßen, daß die 2. Auflage des ABC des Molkereilaboratoriums erschienen ist. Dieses gut verständlich geschriebene Buch umfaßt einmal den Bau und die Einrichtung des Molkereilaboratoriums, in dem chemische, physikalisch-chemische und mikrobiologische Arbeiten durchgeführt werden. Dieser Einführung folgt ein milchwirtschaftlicher Teil, in dem allgemein die Milch und die Milchuntersuchung und deren Bedeutung abgehandelt wird. Dann folgen die Anleitungen zur Prüfung der Milch auf gesundheitliche Beschaffenheit und auf Veränderungen nach dem Melken. Ausführlich beschrieben sind die Fett- und Eiweißbestimmungen, die Bestimmung des Milchzuckers in Milch und Milcherzeugnissen, wobei auch die neuzeitlichen Erfahrungen und Beobachtungen Berücksichtigung finden. An diese Untersuchungen schließt sich noch der Nachweis einer Milchverfälschung und der Kindermilch, Frauenmilch und Ziegenmilch an.

Ausführlich behandelt ist auch die Untersuchung der Milcherzeugnisse: Magermilch, Buttermilch, Molke, Kondens- und Trockenmilch, des Rahms und der Butter. In diesem Zusammenhang wird auch auf den Nachweis einer Butterverfälschung eingegangen, und die Qualitätsprüfung klar dargestellt. Die Untersuchung von Käse und Quark folgt diesem ausführlichen Abschnitt, dem ein weiterer über die Untersuchung der Molkereihilfsstoffe und -geräte folgt. Hier wird auch die Prüfung von Pergamentpapier, Blattzinn und Aluminiumfolie sowie die Untersuchung von Butter- und Käsefarbe behandelt. Die Beschreibung der bakteriologischen und mikrobiologischen Betriebskontrolle gibt einen guten Einblick in diesen wichtigen Abschnitt der Milchuntersuchung, der noch ergänzt wird durch die Beschreibung von Gebrauchsanweisungen der gebräuchlichsten Untersuchungsmethoden. Begrüßenswert ist auch die Schilderung der elektronischen Geräte im Laboratorium, die vielleicht besser im 1. Abschnitt „Bau und Einrichtung eines Molkereilaboratoriums" aufgeführt worden wäre.

Das ABC des Molkereilaboratoriums stellt in seiner 2. verbesserten und erweiterten Auflage eine wertvolle Bereicherung der Bücherei eines Lebensmittel-Untersuchungsamtes dar und sollte hier nicht fehlen. Es ist ein echtes Laboratoriumsbuch, das dem Lebensmittelchemiker bei der Untersuchung von Milch und Molkereierzeugnissen beste Dienste leistet. *W. Diemair* (Frankfurt a. M.)

Beispiele angewandter Forschung 1957. Herausgegeben von der Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der angewandten Forschung e. V.-München. 120 Seiten mit 79 Abbildungen (München 1957, Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der angewandten Forschung e.V.). Ohne Preisangabe.

Es handelt sich um eine Zusammenstellung von Berichten über Forschungen, die aus der Fraunhofer-Stiftung gefördert wurden.

Der Band läßt die Vielseitigkeit der geförderten Arbeitsrichtungen erkennen. Neben Beschreibungen von technischen Anordnungen und Neuentwicklungen finden sich auch Untersuchungen an Problemen, die mit der Grundlagenforschung zusammenhängen, wie z. B. über Geräuscheffekte an kristallinem Material. Den Abschluß bildet eine Zusammenstellung über Organisation und Tätigkeit der Fraunhofer-Gesellschaft.

F. H. Müller (Marburg)

Zur Besprechung eingegangene Bücher

(Besprechung vorbehalten)

Deuel, H. J.-Los Angeles: **The Lipids, Their Chemistry and Biochemistry,** Vol.: III **Biochemistry** (Biosynthesis, Oxydation, Metabolism and Nutritional Value) XXXVI, 1065 Seiten (New York-London 1957, Interscience Publishers, Inc.). Preis: geb. $ 25.—.

Halbleiterphysik, Folge 2: **Arbeiten über Kristallphosphore und Alkalihalogenide** (Physikalische Abhandlungen aus der Sowjetunion). 116 Seiten mit 54 Abbildungen (Leipzig 1957, Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig K.G.). Preis: kart. DM 18,—.

XVI. Internationaler Kongreß für reine und angewandte Chemie, Paris 18.—24. 7. 1957. Hauptvorträge. (Experientia Supplementum VII). 355 Seiten mit zahlreichen Abbildungen (Basel und Stuttgart 1957, Birkhäuser Verlag). Preis: geb. DM 36,—.

Jirgensons, B.-Houston, Texas: **Organic Colloids.** XIV, 655 Seiten mit 160 Abbildungen (Amsterdam 1958, Elsevier Publishing Company). Preis: geb. s. 85/—.

Lefschetz, S.-Princeton, N.J.: **Differential Equations. Geometric Theory.** (Pure and Applied Mathematics, Vol. VI.) X, 364 Seiten mit zahlreichen Abbildungen (New York—London 1957, Interscience Publishers, Inc.). Preis geb. $ 9.50.

Lommer, E.-Köln und *H. Thurm*-Frankfurt a. M.: **Laborhandbuch für Chemotechniker, Laboranten und verwandte Berufe.** 241 Seiten mit zahlreichen Abbildungen (Baden-Baden 1957, Verlag für angewandte Wissenschaften). Ohne Preisangabe.

Sagel, K.-Frankfurt a. M.: **Tabellen zur Röntgenstrukturanalyse** (Anleitungen für die chemische Laboratoriumspraxis, Band 8) VIII, 204 Seiten (Berlin–Göttingen–Heidelberg 1958, Springer-Verlag). Preis: kart. DM 28,—.

Seith-Ruthard: **Chemische Spektralanalyse.** 5. Auflage von *W. Rollwagen*-München. (Anleitungen für die chemische Laboratoriumspraxis, Band 1) VIII, 162 Seiten mit 80 Abbildungen (Berlin–Göttingen–Heidelberg 1958, Springer-Verlag). Preis: kart. DM 26,—.

Referate

2. Grundwissenschaften

b) Physikalische Chemie

Kawai, T. u. *S. Saito* (Lab. of Text. Chem., Tokyo Inst. of Technol., Tokyo, Japan) u. *W. R. Krigbaum.* **Anomales Viskositätsverhalten polymerer Lösungen bei sehr niedrigen Konzentrationen.** (J. Polymer Sci. **27**, 213–226, 1957.)

Zur Klärung der häufigen Beobachtung, daß Polymerenlösungen bei sehr niedrigen Konzentrationen eine besondere Anomalie in ihrem Viskositätsverhalten zeigen, wurde die Ausdehnung der Polymerenwindungen mit der Verdünnung untersucht. Das von *Krigbaum* bei der Berechnung der Molekelgrößen bei endlichen Polymerenkonzentrationen erzielte Ergebnis, daß bei Konzentrations-

zunahme die ungestörte Konfiguration rasch erreicht wird, wurde benutzt, um die theoretische Kurve von η_{sp}/c gegen c zu erhalten. Die Aufwärtsbiegung dieser Kurven, die man häufig bei sehr niedrigen Konzentrationen beobachtet, läßt sich aus der Theorie voraussagen. Diese Behandlung ist anscheinend auch in der Lage, dem Einfluß von Partikelgewicht und Lösungsmitteltypus Rechnung zu tragen. Eine Reihe von noch offenen Fragen wird diskutiert. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Philippoff, W., F. H. Gaskins u. *J. G. Brodnyan* (The Franklin Inst. Labs. for Res. and Develop., Philadelphia, Pa., USA). **Strömungsdoppelbrechung und Spannung. V. Zusammenhang der Scherspannung mit anderen rheologischen Eigenschaften polymerer Lösungen.** (J. Appl. Phys. **28**, 1118/1123, 1957.)

In die Überlegungen über den Zusammenhang der normalen mit der Scherfestigkeit und der Strömungsdoppelbrechung fließender Lösungen wurde auch die Scherspannung einbezogen, die sich direkt mit einem Rotationsviskosimeter bestimmen läßt. Experimentell wurde dies an hochviskosen Lösungen einer Nitrozellulose in *n*-Butylacetat und einem viskosen Polyisobutylen demonstriert. Die Ergebnisse zeigen, daß die Hauptachsen der beiden Spannungstensoren und der optischen Anisotropie zusammentreffen, selbst dann, wenn kein konstanter Schermodul vorliegt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Adam, N. K. (The Univ., Southampton, England). **Gebrauch des Ausdrucks „Youngs Gleichung" für Kontaktwinkel.** (Nature **180**, 809–810, 1957.)

Der Autor wendet sich gegen die vielfach übliche Bezeichnung der Beziehung:

$$\gamma_s = \gamma_{sl} + \gamma_L \cos\theta$$

(θ = Kontaktwinkel, gemessen in der Flüssigkeit; γ_L, γ_s und γ_{sl} = Oberflächenspannungen von Flüssigkeit, bzw. fester Phase und der Grenzfläche fest/flüssig) als „*Young*s Gleichung". Er begründet seine Meinung, nach der man diese vielmehr für den Ausdruck wählen sollte, der die Adhäsionsarbeit W_{sl} mit dem Kontaktwinkel und der Oberflächenspannung der Flüssigkeit verknüpft:

$$W_{sl} = \gamma_L\,(1 + \cos\theta)\,.$$

Dieses Gesetz geht ebenfalls auf *Young* zurück und stellt eine wesentlich wichtigere Entdeckung dar, da es den Kontaktwinkel mit der relativen Adhäsion der Flüssigkeit an die feste und die flüssige Phase in Beziehung setzt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Cooper, R. E. u. *A. Wassermann* (Williams Ramsay and Ralph Forster Labs., Univ. Coll., Gower Street, London W.C. 1, England). **Einfluß von Ionenaustausch auf Größe und Gestalt kettenartiger Polyelektrolytmoleküle.** (Nature **180**, 1072, 1957.)

Bei der Überführung des Natriumsalzes der Algininsäure (Poly-d-Manuronsäure) in das Magnesiumsalz treten deutliche Änderungen in Molekulargewicht und Viskositätseigenschaften der Substanz auf. Aus den Meßergebnissen zeigt sich, daß das zweiwertige Magnesium mit den Carboxylatgruppen des Alginates unter Bildung von inter- und intramolekularen Salzbrücken reagiert, während die einwertigen Na-Ionen keine solchen Bindungen erzeugen können. Die relative Anzahl der inter- und intramolekularen Brücken muß vom Orientierungsgrad der Alginatketten im Augenblick des Natrium-Magnesium-Austausches abhängen, sowie weiter von den Konzentrationsbedingungen. Bei den Magnesiumalginaten sind auch die intermolekularen Bindungen für die großen Molekulargewichte verantwortlich, während die intramolekularen eine kompaktere Konfiguration ermöglichen, die ihrerseits zu relativ kleinen Viskositätszahlen Anlaß gibt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Statton, W. O. u. *G. M. Godard* (Pioneering Res. Div., Text. Fibres Dept., E. J. du Pont de Nemours & Co., Inc., Wilmington, Del., USA). **Röntgendiagramme in drei Richtungen von orientierten Filmen bei weiten und kleinen Winkeln.** (J. Appl. Phys. **28**, 1111–1113, 1957.)

Ausgezogene orientierte Filme von Polyäthylenterephthalat wurden röntgenographisch mittels einer neuen Verfahrenstechnik untersucht, wobei der Röntgenstrahl in drei aufeinander senkrecht stehenden Richtungen eingestrahlt wurde:

1. durch den Film hindurch,
2. und 3. in der Filmebene parallel, bzw. senkrecht zur Zugrichtung.

In jeder dieser Richtungen erhielt man für die bei kleinen oder großen Winkeln auftretenden Beugungen deutliche Diagramme. Ihre Kombination liefert ein deutliches Bild von der Struktur im polymeren Film durch Auswertung der Parameter, wie z. B. über Größe, Orientierung und Anordnung der Kristallite; Umfang der amorphen Bezirke; Gestalt der Mikrohohlräume. Im untersuchten Filme haben die Kristallite ebene Orientierung und erstrecken sich 45 Å in der Filmebene. In der Zugrichtung tritt eine lange Periode von 125 Å auf und besteht aus 75 Å Kristallit- und 50 Å amorphen Bezirken. Es ergaben sich Hinweise, nach denen der Film aus etwa 60 Å dicken Lamellen besteht; diese Lamellen sind in eine große gestaffelte Anordnung in der Weise eingebaut, daß die Kristallite der einen Lamelle an die amorphen Bezirke in der darunterliegenden stoßen. Die Resultate der Kleinwinkelstreuung vertragen sich nicht mit dem Modell des „verdrillten Bandes", das verschiedentlich zur Deutung der nicht-meridionalen Beugungsflecke in den Diagrammen benutzt wurde.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Albrecht, A. C. (Dept. of Chem., Mass. Inst. of Technol., Cambridge, Mass., USA). **Intermolekulare Wechselwirkung bei der Lichtstreuung von verdünnten Lösungen polymerer Substanzen.** (J. chem. Phys. **27**, 1014–1023, 1957.)

Die Einflüsse der zwischenmolekularen Wechselwirkungen auf das von flexiblen Kettenmolekülen gestreute Licht werden diskutiert. Das Modell des unregelmäßigen Schwarmes wird für den Fall des Zweipunktkontaktes exakt behandelt. Zwei weitere Modelle werden auf die gleiche Näherung angewandt und die Ergebnisse verglichen. In jedem Falle konnte eine Abnahme des „scheinbaren" 2. Virialkoeffizienten mit zunehmendem Beobachtungswinkel vorausgesagt werden, was qualitativ mit dem Experiment übereinstimmt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Albrecht, A. C. (Dept. of Chem., Mass. Inst. Technol., Cambridge, Mass., USA). **Das Modell des ungeordneten Schwarmes in der Theorie des 2. Virialkoeffizienten in Lösungen von Polymeren.** (J. Chem. Phys. **27**, 1002–1013, 1957.)

Die Theorie für den 2. Virialkoeffizienten in verdünnten Lösungen polymerer Substanzen wird von dem zuerst von *Zimm* angewandten Gesichtspunkt aus behandelt, daß man eine Entwicklung ähnlich der von *Ursell* und *Mayer* nach Gliedern durchführt, die nacheinander wachsende Zahlen von Kontakten zwischen den molekularen Untereinheiten flexibler Kettenmolekeln ausdrücken. Weiter wird auch der von *Fixman* bei der Behandlung der Probleme der Volumenexklusion beschriebene neue Weg auf das Modell des regellosen Schwarmes übertragen. Die Entwicklung wird bis zum Dreipunktkontakt durchgeführt. Weiter werden aber sämtliche höheren Glieder formal analysiert und der Beitrag einer Klasse von ihnen exakt abgeleitet. Die übrigen Glieder lassen sich anscheinend mit den gewöhnlichen Methoden numerisch nicht berechnen, so daß eine strenge Diskussion des asymptotischen Verhaltens des 2. Virialkoeffizienten dadurch ausgeschlossen wird. Halbquantitative Ansätze zeigen jedoch eine günstige Übereinstimmung mit dem Experiment, vorausgesetzt, daß man die Effekte der intramolekularen Volumenexklusion berücksichtigt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Andrussow, L. (Paris). **Über die kinetische Gastheorie und die Transportphänomene in der Gasphase.** (Naturwiss. **44**, 611, 1957.)

Der experimentelle Befund, daß die *Diffusion* nicht eine Funktion der einfachen Molgeschwindigkeit ist, sondern daß in die Gleichungen mindestens Glieder mit dem Quadrat der Geschwindigkeit eintreten, ließ neue Gleichungen für den Selbstdiffusionskoeffizienten als Funktion des Molgewichts und für die Diffusion einer Gasart in eine andere entwickeln, aus denen die Koeffizienten in sehr weitem Temperaturbereich ermittelt werden können. Zugleich wird die theoretische Basis jener Gleichungen mitgeteilt und eine hervorragend geeignete Beziehung zur Berechnung der Viskositäten von Gemischen abgeleitet.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

f) Biologie und Medizin

Strugger, S. (Botan. Instit. d. Univ. Münster/Westf.). **Die sublichtmikroskopische Struktur des Zytoplasmas im latenten Lebenszustand.** (Naturwiss. **44**, 596–597, 1957.)

Elektronenmikroskopisch zeigt lebend fixiertes *Plasmasol* die nicht als Fixierungsartefakte anzusehenden, schraubig gewundenen Cytonemata im Dispersionsmittel gleichmäßig verteilt. Im entquollenen Plasma wird die Entmischung der beiden Phasen des Hyaloplasmas beobachtet. In der Anabiose enthalten die polygonalen *Gelwaben* kleinmolekulare feste Bestandteile des Dispersionsmittels. In Fugen und Zwickeln zwischen den Waben liegen die schraubigen Zytonematfäden gleicher Größenordnung wie im lebenden Zytoplasma, aber dichter gepackt.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Pucar, Z., M. Keler u. *M. Petek* (Inst. Rueter Bošković, Zagreb und Klinik für innere Krankheiten der med. Fak., Zagreb, Jugoslawien). **Zweidimensionale Elektrochromatographie und Triasfärbung des normalen Serums.** (Z. physiol. Chem. **309**, 43–51, 1957.)

Zweidimensionale Elektrochromatogramme menschlicher Normalseren wurden auf Lipide, Kohlenhydrate und Proteine angefärbt. Durch zweidimensionale Elektrochromatographie gelang die Unterscheidung und Trennung der nichtadsorbierten Lipoproteine von den vom Filtrierpapier adsorbierten Lipiden.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Gard, S. (Dept. of Virus Res., Karolinska Inst. Medica School, Stockholm, Schweden). **Immuno-Inaktivierung von Poliovirus.** (Arch. Ges. Virusforschg. **7**, 449–460, 1957.)

Der Terminus „Immunoinaktivierung" wurde zum Unterschied von Neutralisation zur Bezeichnung einer Methode eingeführt, durch die die Reaktion zwischen Virus und Antikörper ebenso wie die durch diese erzeugten Veränderungen am Virus weiterlaufen können, nachdem die Restaktivität des Virus bestimmt wurde. Das Ausmaß der Inaktivierung war dabei umgekehrt proportional zur zugesetzten Virenmenge. Die stärkste Empfindlichkeit ergab sich dann, wenn die Virendosis auf ihre untere Grenze reduziert war. Es zeigte sich, daß dieser Test 100mal empfindlicher als die gebräuchliche Neutralisationsanalyse ist.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Albano, A. (Istituto d'Igiene dell' Università di Milano u. Istituto Sicroterapico Milanese „S. B.", Milano, Italien). **Methodologischer Beitrag zur Konzentration und Reinigung von Poliomyelitisvirus.** (Arch. Ges. Virusforschg. **7**, 494–497, 1957.)

Durch Dialyse gegen Polyvinylpyrrolidon sowie gegen Aqua bidest. bei $p_H = 4{,}0$, im letzteren Falle zweckmäßig nach enzymatischer Vorbehandlung mit Ribonuklease/Desoxyribonuklease und Pepsin, läßt sich eine ca. 100fache Virusanreicherung erreichen, wobei die beiden letzteren Verfahren noch dazu einen beträchtlichen Reinigungsgrad ermöglichen. Solche Viruspräparationen eignen sich als Antigen für die Komplementbildung, auch sind bei ihnen Infektiosität oder antigene Qualität unverändert.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Lajtha, L. G. (Radiobiol. Lab., Dept. of Radiotherapy, Oxford, England). **Kein spezieller Strahleneinfluß auf den Einbau markierter Vorstufen in die Desoxyribonukleinsäure.** (Nature **180**, 1048, 1957.)

Die Aufnahme von Adenin-C^{14} und Formiat-C^{14} durch Desoxyribonukleinsäure (DNS) in einer Suspension von Knochenmarkzellen war praktisch gleich und wurde bei Röntgenbestrahlung auch in gleicher Weise reduziert. Man fand weiter keinerlei Hinweise für die Anhäufung niedrigmolekularer Vorstufen der DNS vor der Synthese bei Anwendung von Formiat-C^{14}. Die Ergebnisse liefern keine Beweise für die Störung irgendeines besonderen Schrittes der DNS-Synthese durch ionisierende Strahlen. Die bei Bestrahlungen verschiedentlich beobachtete Inhibierung dieser Reaktion muß deshalb durch andere Mechanismen in der Zelle bedingt sein als durch den tatsächlichen Syntheseprozeß.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Tenenbaum, E. (California Inst. of Technol., Pasadena, Cal., USA). **Veränderungen an der Nukleinsäure der Zellen während der Infektion mit Poliomyelitis-Viren, wie sie sich bei der Untersuchung mit dem Fluoreszenzmikroskop ergeben.** (Nature **180**, 1044, 1957.)

Eine Kultur von Affenmilzzellen in Monoschicht wurde mit einem Stamm des Poliomyelitisvirus infiziert, und der Verlauf der Fluoreszenz nach Anfärben wurde verfolgt. Dieser, wie auch der Ein-

fluß spezifischer Enzyme lassen vermuten, daß als erste Folge der Infektion eine Modifizierung der Desoxyribonukleinsäure (DNS) eintritt. Die etwas später beobachtbaren Fluoreszenzänderungen im Cytoplasma deuten auf Variationen in der Ribonukleinsäure dieses Mediums hin. 3 bis 4 Stunden nach der Infektion tritt im Cytoplasma eine grüne Fluoreszenz auf, die gegenüber DNS empfindlich ist und eine deutliche Änderung in der Permeabilität der Kernmembran vermuten läßt. Es ist möglich, daß die verstärkte Fluoreszenz der DNS des Zellkerns einen notwendigen Schritt der Virus-Reproduktion darstellt, da sie eines der ersten sichtbaren Zeichen der Infektion ist. Die anschließende Wanderung von DNS zum Cytoplasma ist entweder ein Hinweis für eine Bewegung der Virus-Vorstufen in die gleiche Richtung oder mag eine Folge der Veränderungen der Zellmembran sein und wäre dann nicht in erster Linie mit der Reproduktion des Virus verknüpft.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Kozloff, L. M., M. Lute u. *K. Henderson* (Dept. of Biochem., Univ. of Chicago, Chicago, Ill., USA). **Virus-Invasion. I. Öffnung von Thiolesterbindungen im Bakteriophagenschwanz.** (J. Biol. Chem. **228**, 511–528, 1957.)

Die Bakteriophagen T $2r^+$ und T $4r^+$ werden durch bestimmte Komplexe aus den Metallen der Zinkgruppe rasch und irreversibel inaktiviert. Verschiedene Merkmale der Reaktion werden beschrieben, so zum Beispiel die Art der Komplexe, Reaktionsbedingungen und biologische Spezifität. Der einzelne Komplex greift die Spitze des Virusschwanzes an, entfernt einen Teil des Virusproteins und läßt einen verkürzten, verdickten Schwanz übrig. Man konnte nachweisen, daß bei dieser Reaktion Thiolesterbindungen gelöst werden, ferner, daß diese notwendig sind, um die Normalstruktur des Virusschwanzes zu erhalten. Die Reaktionen werden hinsichtlich ihrer Bedeutung für die Virusinvasion diskutiert.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Kozloff, L. M. u. *M. Lute* (Dept. of Biochem., Univ. of Chicago, Chicago, Ill., USA). **Virus-Invasion. II. Die Rolle des Zinks beim Eindringen in die Bakteriophage.** (J. Biol. Chem. **228**, 529–535, 1957.)

Isolierte Zellwände von Echerichia coli B enthalten jeweils etwa 3.100 Zinkatome. Die Entfernung des Zinks durch saure Extraktion beeinflußt nicht die Fähigkeit der Zellwand zur irreversiblen Adsorption der Bakteriophagen T 2 und T 4. Sauer extrahierte Zellwände lassen sich zwar durch durch Freisetzen des normalerweise verborgenen Enzyms veränderte Phagen spalten, jedoch nicht durch die normale Phage. Eine Vorbehandlung der sauer extrahierten Zellwände mit Zn^{2+} (5×10^{-7} m) stellt die Fähigkeit der normalen Phage zur enzymatischen Spaltung der Zellwände wieder her. Andere Metalle (Cd^{2+}, Hg^{2+} usw.) sind dagegen ohne Wirkung. Die Infektion intakter Wirtszellen durch Phagen läßt sich aber auch durch den Zusatz von Zinkkomplexbildnern verhindern. Man schließt aus diesen Beobachtungen, daß die Phage im Verlaufe ihres Angriffes auf die Zelle mit einem Zinkprotein in der Zellwand zusammentrifft, das die Thiolesterbindungen im Schwanze des Virus löst und damit das Enzym freisetzt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Kozloff, L. M. u. *M. Lute* (Dept. of Biochem., Univ. of Chigaco, Chicago, Ill., USA). **Virus-Invasion. III. Die Lösung der Virus-Nukleinsäure von ihrer Proteinhülle.** (J. Biol. Chem. **228**, 537–546, 1957.)

T 2-Bakteriophage, deren Schwanzstück man durch Behandlung mit komplexen Cadmiumcyaniden verändert hatte, diente als Modellsubstanz zur Aufklärung der die Loslösung der Desoxyribonukleinsäure (DNS) aus ihrer Proteinhülle bewirkenden Faktoren. Es zeigte sich, daß der Austritt der DNS des Virus nicht spontan erfolgt, selbst dann nicht, wenn eine Öffnung zum Außenmedium hin über das modifizierte Schwanzstück bereits besteht. Dieser Vorgang hängt nämlich von der Temperatur, wie auch der Gegenwart solcher Verbindungen ab, die eine primäre Aminogruppe besitzen, wie z. B. Aminosäuren und Glucosamin. Solche Substanzen bewirken bei 37° den Austritt der Virusnukleinsäure innerhalb von 2 Minuten. Dieser Vorgang erfolgt optimal im p_H-Bereich 8,75 bis 9,0, und es handelt sich hierbei offensichtlich um eine „alles-oder-nichts"-Reaktion. Bei 44° tritt diese auch bei Abwesenheit von primären Aminen ein. Durch 0,2-molares Agrinin erreicht man den Austritt der DNS aus dem intakten Proteinmantel. Erniedrigt man dann den p_H-Wert des Mediums auf 6,3, so ist eine Rekombination zwischen den Viruskomponenten DNS und Proteinhülle möglich.

Die Beziehungen zwischen diesen und den bei der Invasion eintretenden Reaktionen werden diskutiert.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Gutfreund, H. (Dept. of Colloid Sci., Univ. of Cambridge, England). **Neue Methoden zum Studium enzymatischer Vorgänge.** (Endeavour **16**, 217 bis 223, 1957.)

Sammelreferat über die zur Aufklärung des Mechanismus von Enzymreaktionen geeigneten Untersuchungsmethoden. Besonders eingehend behandelt werden die „Methoden der beschleunigten und gesperrten Lösung" nach *Chance* (Adv. Enzymol. **12**, 153, 1953) und die „Methode der Strömungssperre" nach *Gibson* (Proc. Roy. Soc. **B 143**, 310, 1955).

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Drees, O. u. *P. Boesche* (Lab. d. Stiftung z. Erforsch. d. spinalen Kinderlähmung u. d. Multiplen Sklerose, Hamburg-Eppendorf). **Versuche zur biologischen Bestimmung der Sedimentationskonstanten kleiner neurotroper Viren mit der präparativen Ultrazentrifuge „ZF 3".** (Experientia **13**, 245 bis 247, 1957.)

Die Bestimmung der Sedimentationskonstanten kleiner neurotroper Viren auf biologischem Wege, d. h. aus der Aktivitätsabnahme im Überstand der Zelle, wurde mit der elektromagnetisch angetriebenen Präparierzentrifuge „ZF 3" versucht. Die besondere Eigenart dieser Zentrifuge besteht darin, daß das gesamte Einsatzvolumen in einer einzigen radial zur Drehachse gerichteten Zelle zusammengefaßt ist. Es konnte gezeigt werden, daß diese Zentrifuge sich zur biologischen Bestimmung der Sedimentationskonstanten tierpathogener Viren eignet, obgleich die Seitenwände der Zelle und die Außenteile der Sedimentfalle nicht der radialen Bewegungsrichtung der Partikel angepaßt sind und das herrschende Schwerefeld recht inhomogen ist. Voraussetzung ist, daß der Sedimentationsvorgang analysiert wird und nur solche Einzelversuche ausgewertet werden, die hinsichtlich der Zentrifugierdauer im Bereich einer durchschnittlichen Aktivitätsabnahme von etwa 70 bis gerade 90% liegen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Pučar, Z. u. *M. Petek* (Institut Ruder Bošković, Zagreb, Kroatien, Jugoslawien). **Zweidimensionale Elektrochromatographie von Serumeiweiß.** (Z. physiol. Chem. **308**, 241–245, 1957.)

Beschreibung der zweidimensionalen Elektrochromatographie des Serums und der Charakteristiken dieses Verfahrens. Wie an den Elektrochromatogrammen eines normalen und zweier pathologischer Seren gezeigt werden konnte, hinterlassen sämtliche Fraktionen des Serumeiweißes auf dem Filtrierpapier deutliche Bahnen, die aus Restprotein bestehen, das auf dem Papier adsorptiv zurückgehalten wird. Bei $p_H = 8{,}60$ zeigen die Proteinfraktionen eine kleine Adsorption an der Zellulose des Filtrierpapieres, die dem Adsorptions-R_F-Wert von 0,95 entspricht. α_2-Globuline zeigen mit dem R_F-Wert 0,89 eine etwas stärkere Adsorption. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Koshland, D. E. jr. u. *E. B. Herr* (Dept. of Biol., Brookhaven Natl. Lab., Upton, N.Y., USA). **Die Rolle des Wassers bei der enzymatischen Hydrolyse: Allgemeine Methode und ihre Anwendung auf Myosin.** (J. Biol. Chem. **228**, 1021–1030, 1957.)

Eine allgemeine Methode zur Klärung der Rolle des Wassers bei der enzymatischen Hydrolyse wurde entwickelt. Sie beruht auf einem Vergleich der enzymatischen und nicht-enzymatischen Reaktivitäten von Wasser und Methanol. Durch die Verwendung von radioaktivem Methanol ist die Bestimmung der gesuchten Anteile mit großer Genauigkeit möglich.

Bei der Anwendung auf Myosin zeigte es sich, daß die Reaktivität des Wassers etwa 300mal so groß als die des Methanols ist; für die Hydrolyse von Adenosintriphosphat beträgt das Verhältnis wahrscheinlich sogar 1.000. Die Gründe für die Annahme einer spezifischen Myosin/Wasser-Wechselwirkung werden angeführt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

3. Grenzflächenerscheinungen

a) Grenzflächenstrukturen

Cosslett, A. u. *V. E. Cosslett* (Cavendish Lab., Cambridge, England). **Optische Dichte und Dicke aufgedampfter Kohlenstoff-Filme.** (Brit. J. Appl. Phys. **8**, 374–376, 1957.)

Aus Messungen der Änderungen der optischen Dichte mit der Dicke aufgedampfter Kohlenstoff-Filme (50–1.000 Å dick) ergibt sich ein Wert für den Absorptionskoeffizienten, der bedeutend niedriger liegt, als er kürzlich von *Agar* (Brit. J. Appl. Phys. 8, 35, 1957) angegeben wurde. Der jetzt festgestellte Mittelwert kommt dem für natürlichen Graphit zutreffenden ziemlich nahe, und Elektronenbeugungsdiagramme lassen vermuten, daß die Filme aus willkürlich orientierten Graphitlamellen verschiedener Ausdehnung bestehen, die in amorphem Kohlenstoff eingebettet sind. Die optische Dichte der Filme gleicher Dicke kann um etwa 25% variieren, was wahrscheinlich durch die Unterschiede im Orientierungsgrad der Lamellen und in ihrer seitlichen Ausdehnung bedingt ist. Die Differenzen gegenüber *Agar* sind jedoch größer (etwa 60%); und man führt dies auf die unterschiedlichen Präparationsmethoden zurück; doch ist es anscheinend nicht möglich, eine universell gültige Eichkurve zum Auffinden der Filmdicke aus der optischen Dichte aufzustellen, wenn nicht die Darstellungsbedingungen standardisiert werden.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Agar, A. W. (Assoc. Electr. Ind. Ltd., Aldermaston, Berks., England). **Die Messung der Dicke dünner Kohlenstoff-Filme.** (Brit. J. Appl. Phys. **8**, 35–40, 1957.)

Eine nahezu lineare Beziehung zwischen optischer Dichte und der Dicke aufgedampfter Kohlenstoff-Filme wurde aufgefunden. Es wird gezeigt, daß die Bestimmung der Film-Dicke durch Dichtemessungen eine Reihe von Vorteilen gegenüber der Messung durch Interferometrie, besonders bei sehr dünnen Filmen, bietet.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Gaines, G. L. jr. (General Electric Res. Labor., Schenectady, N.Y.). **Die Ionenaustauscher-Eigenschaften von Muscovit-Glimmer.** (J. Phys. Chem. **61**, 1408–1415, 1957.)

Die Wirksamkeit eines Muscovit-Glimmers als Ionenaustauscher wurde mit verschiedenen Methoden untersucht. Der Austausch geht an freien Spaltoberflächen mit natürlich vorkommenden K-Ionen schnell vonstatten, jedoch wird das Kristallgitter in verdünnten neutralen wässerigen Lösungen bei Raumtemperatur nicht oder nur wenig durchdrungen. Die Austauscher-Kapazität ist direkt proportional der freien Oberfläche und stimmt mit den aus den Kristallgitter-Größen ermittelten Werten überein. Glimmer wird als aufschlußreiche Substanz für Oberflächenstudien empfohlen.

Rolf Duden (Frankfurt a. M.)

Patrick, R. L., C. M. Doede und *W. A. Vaughan, jr.* (Quantum, Inc., Wallingford, Conn.). **Der Einfluß von orientierten monomolekularen Schichten auf die Adhäsion. Ein Fortschrittsbericht.** (J. Phys. Chem. **61**, 1036–1039, 1957.)

Auf Stahloberflächen wurden monomolekulare Schichten von ungesättigten Verbindungen (Acrylsäure, Methylacrylat, Methylmethacrylat, Acrylnitril) aufgebracht. Ein Block von Polymethylacrylat wurde unter Zwischenschaltung eines Monomerentropfens auf die Schichten aufpolymerisiert. Die zum Abreißen des Blocks notwendige Kraft ist ungefähr ebenso groß wie bei sonst gleichartigen Versuchen, bei denen die monomolekulare Schicht vorher weggelassen wurde. Möglicherweise liegt das daran, daß eine Ausrichtung der Moleküle an der Grenzfläche fest-flüssig in jedem Fall eintritt. Der Einfluß einer Ultraviolettbestrahlung der monomolekularen Schicht oder des Blockes vor dem Aufsetzen auf die Abreißkraft wird näher untersucht. Beim Abreißen wird die monomolekulare Schicht nicht entfernt. Es werden also nicht die metallorganischen Bindungen gesprengt, sondern kovalente Bindungen.

H. Lange (Düsseldorf)

b) Grenzflächenspannung und Adsorption

Mathews, D. H. (Dept. of Sci., and Ind. Res., Road Res. Lab., Harmondsworth, Middlesex, England). **Messung der spezifischen Oberfläche feiner Pulver. Vergleich der Bestimmungsmethoden durch „Gas-Adsorption" und „Luft-Permeabilität".** (J. Appl. Chem. **7**, 610–613, 1957.)

Die spezifische Oberfläche wurde bei 19 Pulvern mit sehr unterschiedlichen chemischen und physikalischen Eigenschaften einmal durch Stickstoffadsorption bei 77° K und ferner mit der Methode der „Luft-Permeabilität" nach *Rigden* (J. Soc. Chem. Ind. **66**, 130, 1957) bestimmt. Die hier jeweils erzielten Ergebnisse differierten ziemlich

stark, wobei die nach der Adsorptionsmethode sich ergebende Werte in jedem Falle höher lagen. Man vermutet, daß die Diskrepanz zwischen beiden Meßreihen auf das Vorliegen einer inneren Oberfläche in einigen der Pulver zurückgeht. Letztere wird durch das Verfahren der „Luft-Permeabilität" nicht erfaßt. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Bateman, J. B. und *E. D. Adams* (Chemical Corps, Fort Detrick, Frederick, Maryland). **Dicke und Brechungsindex von Plasmaalbumin-Filmen auf Stearat.** (J. Phys. Chem. **61**, 1039–1046, 1957.)

Adsorptionsfilme von Rinderplasmaalbumin an multimolekularen Aufbauschichten von Ba-Stearat wurden durch Eintauchen in die wäßrige Lösung hergestellt. Nach Waschen und Trocknen wurden mit einer optischen Methode die Dicke d sowie der Brechungsindex n der Filme gemessen. Außerdem wurde aus diesen Daten die Oberflächenkonzentration γ berechnet. Bei Filmen, die aus Azetatpuffer (p_H 4,7) aufgezogen und auch mit der Pufferlösung gewaschen waren, hatten n, d und γ kleinere Werte als bei Filmen, wo als Lösungsmittel und zum Waschen reines Wasser verwendet worden war. Bei noch kleineren p_H-Werten, die durch Verwendung von HCl eingestellt wurden, fallen d, n und γ noch weiter ab. Es wird angenommen, daß die Verminderung von γ bei abnehmendem p_H nur den gewaschenen und getrockneten Filmen eigentümlich ist und nicht den primären Adsorptionsschichten. Die beobachteten Werte für d lassen sich durch verschiedene geometrische Anordnungsmöglichkeiten der modellmäßig als flache Prismen gedachten Proteinmoleküle deuten.

H. Lange (Düsseldorf)

Boyd, G. E. und *J. Schubert* (Kent Chemical Laboratories, University of Chicago, Illinois). **Energiebeziehungen bei der Bildung monomolekularer Filme: Die Spreitung von Cetylalkohol und Palmitinsäure auf Wasseroberflächen.** (J. Phys. Chem. **61**, 1271–1275, 1957.)

Wird eine in Wasser fast unlösliche oberflächenaktive Substanz, z. B. eine Fettsäure, in kristallisierter oder flüssiger Form mit einer Wasseroberfläche in Berührung gebracht, so breitet sich eine monomolekulare Schicht auf dem Wasser aus, bis sich ein bestimmter Gleichgewichtspreitungsdruck π_e eingestellt hat. Aus dessen Temperaturabhängigkeit kann die molare latente Spreitungswärme $(Q_m)_S$ berechnet werden, ebenso auch die molaren Änderungen der Entropie und der freien Enthalpie. Messungen wurden mit einem Alkohol und einer Säure von gleicher Kettenlänge, nämlich Cetylalkohol und Palmitinsäure ausgeführt, und zwar bei Temperaturen unterhalb und oberhalb der Schmelzpunkte. Für beide Substanzen verläuft die Spreitung aus dem kristallinisierten Zustand endotherm, aus dem geschmolzenen Zustand exotherm. Die beträchtlichen Unterschiede zwischen den Absolutwerten von $(Q_m)_S$ für den Alkohol und für die Säure werden auf die Verschiedenheit der Hydratationsfähigkeit der Hydroxyl- und der Carboxylgruppe zurückgeführt, für die Spreitung aus dem kristallinisierten Zustand außerdem auf Unterschiede in der Kristallstruktur der beiden Stoffe. Die Temperaturabhängigkeit von π_e zeigt beim Cetylalkohol in unmittelbarer Nähe des Schmelzpunktes gewisse Anomalien, die noch nicht endgültig erklärt werden können.

H. Lange (Düsseldorf)

Levine, O. und *W. A. Zisman* (Georgetown University und U.S. Naval Research Laboratory, Washington, D. C.). **Physikalische Eigenschaftenvon monomolekularen Schichten, die an der Grenzfläche Festkörper-Luft adsorbiert sind. I. Reibung und Benetzbarkeit aliphatischer polarer Verbindungen und der Einfluß der Halogenierung.** (J. Phys. Chem. **61**, 1068–1077, 1957.)

An kondensierten monomolekularen Schichten von polaren Paraffinkettenverbindungen, die auf eine polierte Glasunterlage aufgebracht waren, wurde der Randwinkel von Methylenjodid und die Reibung einer über die Schicht gleitenden Stahlkugel gemessen. Es wurden homologe Reihen von langkettigen Aminen, quartären Ammoniumsalzen, Fettsäuren, Fettalkoholen sowie Verbindungen mit endständig oder völlig halogenierten Ketten sowie Telomere von Tetrafluoräthylen verwendet. Die Schichten wurden teils durch Herausziehen der Glasplatten aus einer Lösung oder aus der Schmelze des Stoffes, teils durch Adsorption aus dem Dampf erzeugt. Die Ergebnisse waren von der Art der Herstellung unabhängig. Die Kurven für den Randwinkel und für den Reibungskoeffizienten als Funktion der Anzahl N der C-Atome in der Kette für eine homologe Reihe bestehen aus zwei linearen Anteilen, von denen der zweite, der oberhalb eines bestimmten Grenzwertes für N beginnt, horizontal verläuft. Der Grenzwert entspricht dem Übergang vom flüssigen in den festen Filmzustand in der homologen Reihe der Versuchstemperatur (25°C). Für Fettsäuren und Fettamine liegt der Grenzwert bei $N = 14$, bei den Fettalkoholen höher und für die halogenierten Derivate niedriger. Diese Unterschiede sowie die Verschiedenheit der Endwerte für die Reibungskoeffizienten werden auf der Grundlage der Kohäsionskräfte zwischen den Ketten und der Adhäsionskräfte der polaren Gruppen an der Glasunterlage diskutiert.

H. Lange (Düsseldorf)

Fox, H. W. (Chemistry Division, U.S. Naval Research Laboratory, Washington 25, D.C.). **Spreitungsdruck und Potential als Funktion der Fläche für monomolekulare Schichten von endständig fluoriertem Oktadecylamin und Oktadekansäure.** (J. Phys. Chem. **61**, 1058–1062, 1957.)

Oberflächenfilme von ω-Trifluorstearinsäure und von ω-Trifluoroktadecylamin sind viel stärker expandiert und kollabieren leichter als Filme der entsprechenden nichtfluorierten Verbindungen. Das ist nicht nur auf die größere räumliche Ausdehnung der CF_3-Gruppe im Vergleich zur CH_3-Gruppe zurückzuführen, sondern auch darauf, daß die Kohlenwasserstoffketten durch die endständige Fluorierung zu starken Dipolen werden, die sich gegenseitig abstoßen. Bei stark ausgedehnten Filmen äußert sich, vor allem auf alkalischem Substrat, ein gewisser hydrophiler Charakter der fluorierten Enden der Kohlenwasserstoffketten. Die Oberflächenpotentiale der Filme der fluorierten Verbindungen sind außerordentlich stark negativ.

H. Lange (Düsseldorf)

Schick, M. J. und *F. M. Fowkes* (Shell Development Company, Emeryville, California). **Schaumstabilisierende Zusätze für synthetische Waschmittel. Wechselwirkung von Zusätzen und Waschmitteln in gemischten Mizellen.** (J. Phys. Chem. **61**, 1062–1068, 1957.)

Die Stabilität des Schaumes von wäßrigen Lösungen anionaktiver Waschmittel wird durch Zu-

satz geringer Mengen gewisser nichtionogener langkettiger Stoffe bedeutend erhöht. Er wurde gefunden, daß diejenigen Zusatzstoffe besonders wirksam sind, welche die kritische Mizellbildungskonzentration (CMC) des anionaktiven Waschmittels stark herabsetzen. Am wirksamsten sind Stoffe, die eine unverzweigte Kohlenwasserstoffkette haben, deren Länge gleich der des Waschmittels ist, und die eine endständige hydrophile Gruppe haben, die möglichst viele H-Brückenbindungen mit Wasser eingehen kann. Die Parallele zwischen der CMC-erniedrigenden und der schaumstabilisierenden Wirkung wird damit erklärt, daß die wirksamen Zusatzstoffe in die dicht gepackten Schichten, die aus den Molekülen des Waschmittels gebildet werden, eindringen können, und zwar sowohl bei den Mizellen unter Bildung von Mischmizellen, woraus eine Erniedrigung der CMC resultiert, als auch bei den an der Oberfläche der Schaumlamellen adsorbierten Schichten. Die Bildung von gemischten Mizellen wurde durch Messungen der Sedimentationskonstanten der Mizellen demonstriert.

H. Lange (Düsseldorf)

4. Kolloide Systeme

a) Dispersionen

Bungenberg de Jong, H. G. u. *J. A. G. Davids* (Dept. of Med. Chem., Univ. of Leiden, Niederlande). **Beiträge zur Kenntnis der P-Coacervate. VI. P-Coacervation von Ei-Phosphatiden in Gegenwart eines niedrigen Alkohols.** (Konink. Nederl. Akad. Wetenschap. Proc. **60**, 245–254, 1957.)

Bei Verwendung von tertiärem Butylalkohol als Beschleuniger für die P-Coacervation wurden die Bindungsanteile zwischen einer Reihe von höheren Alkoholen und Phosphatid bei 25° bestimmt; die Konzentration an tertiärem Butylalkohol betrug dabei 15, bzw. 20 Vol.-%. Es ergab sich, daß bei Einsetzen der P-Coacervation die Bindungsanteile zwischen 0,5 und 1 Mol Alkohol pro Mol Phosphatid betragen, wobei der Wert um so niedriger liegt, je länger die Kohlenstoffkette des Alkohols ist. Der Vergleich der Ergebnisse mit 15- und 20%igem tert. Butanol führt zu dem Schluß, daß sich diese Substanz bei der P-Coacervation nicht indifferent verhält und somit nicht als idealer Promotor dafür anzusprechen ist. Im Gegenteil zeigen sich sogar Hinweise, daß sie im Verein mit einem höheren Alkohol einen positiven Beitrag zur P-Coacervation liefert, wenn auch bis zum Zeitpunkte dieser Untersuchung mit tert. Butylalkohol allein niemals eine P-Coacervation zu erreichen war. Weiter wurde beobachtet, daß aliphatische Kohlenwasserstoffe eine typische P-Coacervation des Phosphatides bewirken, wenn man sie in kleinen Anteilen zur klaren Lösung von Ei-Phosphatiden in 25%igem tert. Butanol zugibt. Hier hat man das erste Beispiel für die Erzeugung von P-Coacervation durch unpolare Substanzen. Bei sämtlichen früheren Untersuchungen (z. B. Detergentien mit Alkoholen; Phosphatide mit Alkoholen, Anilin, Resorcin, Menthol) enthalten die organischen Nicht-Elektrolyte bestimmte polare Gruppen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Heller, W. u. *T. L. Pugh* (Chemistry Dept., Wayne State Univers., Detroit, Michigan). **Experimentelle Untersuchungen über den Einfluß von Lichtstreuung auf den Brechungsindex kolloider Partikel.** (J. Coll. Sci. **12**, 294–307, 1957.)

Für die Anwendung der *Mie*-Theorie zur Bestimmung der Größe kolloider Partikel muß der Brechungsindex der Partikel sehr genau bekannt sein. Interferometrische Untersuchungen an Polyvinyltoluol- und Polystyrol-Latex mit systematisch variierter Partikelgröße zeigen, daß der experimentell bestimmte Brechungsindex nur eine scheinbare Größe ist, die mit zunehmender Partikelgröße und zunehmender Aggregation abnimmt.

Es wird gezeigt, daß dieser Einfluß auf die Meßgrößen nur durch Lichtstreuung bedingt sein kann, und es wird eine experimentelle Extrapolationsmethode beschrieben, mit deren Hilfe der wahre Brechungsindex der kolloiden Partikel erhalten werden kann, der unabhängig von der Partikelgröße ist. *J. Rasper* (Frankfurt a. M.)

b) Emulsionen

Davies, J. T. und *D. A. Haydon* (Department of Chemical Engineering, Cambridge, und Department of Physical Chemistry, Imperial College of Science and Technology, London). **Spontane Emulgierung** (Proc. IInd Intern. Congress of Surface Activity, London 1957, Preprints **1**, 400–408).

Eine spontane Emulgierung kann je nach der Art des Systems durch drei verschiedene Mechanismen bedingt sein. Wird beispielsweise eine genügend konzentrierte wäßrige Lösung von Dodecylaminhydrochlorid mit Toluol überschichtet, so tritt gleichzeitig mit der spontanen Emulgierung eine im Mikroskop erkennbare Turbulenz an der Grenzfläche auf. Der Vorgang wird damit erklärt, daß Toluol durch die Grenzfläche diffundiert und in den Mizellen des Dodecylaminhydrochlorids solubilisiert wird, wobei kleine örtliche und zeitliche Schwankungen der Grenzflächenkonzentration entstehen und die Turbulenz hervorrufen, die zur Abschnürung feiner Öltröpfchen führt. Ein anderer Mechanismus ist für die spontane Emulgierung an der Grenzfläche einer Lösung von Äthanol oder Essigsäure in Toluol und reinem Wasser verantwortlich. Äthanol bzw. Essigsäure diffundieren durch die Grenzfläche ins Wasser und führen dabei Toluolmoleküle mit, die dann im Wasser zu Tröpfchen ausgefällt werden. Schließlich kann eine spontane Emulgierung dadurch bedingt sein, daß die Grenzflächenspannung vorübergehend negativ wird, wie es etwa an der Grenzfläche zwischen ölsäurehaltigem Paraffinöl und wäßriger Alkalilösung der Fall ist. *H. Lange* (Düsseldorf)

d) Assoziationskolloide

Kortland C. und *P. L. Kooijman* (Koninklijke Shell-Laboratorium, Amsterdam). **Löslichkeit binärer und ternärer Systeme von synthetischen Reinigungsmitteln.** (Proc. IInd Intern. Congress of Surface Activity London 1957. Preprints **1**, 85–94.)

Die Löslichkeiten binärer Mischungen von primären oder sekundären Natriumalkylsulfaten und Natriumalkylbenzolsulfonaten sowie ternärer Mischungen aus diesen beiden Komponenten und einem Alkylphenolpolyglykoläther wurden untersucht. Die Löslichkeit wurde dabei nach dem „Klarpunkt" – das ist die Temperatur, bei der die Mischung in Wasser eine klare Lösung bildet – beurteilt. Die Klarpunkte für die Alkylsulfate allein in Wasser sind von der Konzentration und von der Menge etwa zugesetzten Natriumsulfats in einem weiten Bereich unabhängig, während sie für die

Alkylbenzolsulfonate mit steigender Konzentration oder Salzzugabe stetig ansteigen. Bei den binären Mischungen sind die Klarpunkte relativ niedriger, die Löslichkeit also besser als bei den ungemischten Komponenten. Auch bei den ternären Mischungen bestehen Mischungsbereiche mit stark erhöhter Löslichkeit. *H. Lange* (Düsseldorf)

Tong, L. K. J. und *M. C. Glesmann* (Kodak Research Laboratories, Eastman Kodak Company, Rochester, New York). **Der Mechanismus der Farbstoffbildung bei der Farbphotographie. V. Der Einfluß eines nichtionogenen oberflächenaktiven Stoffs auf die Ionisation von Kupplern.** (J. Am. Chem. Soc. **79**, 4305–4310, 1957.)

Die Dissoziationskonstanten von verschiedenen Kupplern – substituierten Naphtholen und Phenolen – in wäßrigen Lösungen eines Diisobutylphenol-polyglykoläthers werden von der Konzentration des letzteren beeinflußt. Das hängt damit zusammen, daß die Solubilisation in den Mizellen des Polyglykoläthers für die saure Form und für die Salzform der Kuppler unterschiedlich ist. Die Verteilungskoeffizienten für die Kupplerionen zwischen Mizellen und wäßriger Phase sind von der Ionenstärke unabhängig. Daraus wird geschlossen, daß der solubilisierte Anteil vollständig dissoziiert ist, und daß die Gegenionen sich in den äußeren Belegungen der elektrischen Doppelschichten rings um die Mizellen befinden. Die Verteilungskoeffizienten für die Kupplerionen zwischen den Mizellen und der wäßrigen Phase sind ähnlich wie die zwischen n-Oktanol und Wasser.

⌜*H. Lange* (Düsseldorf)

Tong, L. K. J. und *M. C. Glesmann* (Kodak Research Laboratories, Eastman Kodak Company, Rochester, New York). **Der Mechanismus der Farbstoffbildung bei der Farbphotographie. VI. Der Einfluß eines nichtionogenen oberflächenaktiven Stoffs auf die Geschwindigkeit der Kupplungsreaktion.** (J. Am. Chem. Soc. **79**, 4310–4313, 1957.)

Die Kinetik der Kupplungsreaktion zwischen substituierten Naphtholen bzw. Phenolen und Chinondiiminen bei Anwesenheit eines Diisobutylphenol-polyglykoläthers wurde untersucht. In allen Fällen ist die Geschwindigkeitsgleichung für Reaktionen zweiter Ordnung erfüllt. Die Reaktionsgeschwindigkeit läßt sich in zwei Glieder aufteilen, von denen das eine sich auf die in der mizellaren, das andere auf die in der wäßrigen Phase ablaufende Reaktion bezieht. Der Kuppler reagiert ausschließlich in der ionisierten Form.

H. Lange (Düsseldorf)

5. Makromolekulare Substanzen

a) Natürliche Makromoleküle (Proteine, Kohlehydrate, Nucleinsäuren, Kautschuk)

Lauer, K. u. *J. E. Ayer* (Dept. of Pulp and Paper Techn., Univers. of Alabama, USA). **Das System Zellulose-Methanol.** (J. Polymer Sci. **24**, 67–74, 1957.)

Die Durchdringung von Zellulosefasern durch organische Lösungsmittel ist sicherlich eine Funktion des Molvolumens und der Fähigkeit, Wasserstoffbrücken mit den Zellulose-Hydroxylgruppen zu bilden; aus dem Ausmaß der Aufnahme organischer Lösungsmittel können weiterhin Informationen über die Faserstruktur erhalten werden. Es wird gefunden, daß Methanol nur mit der Hälfte der zur Verfügung stehenden OH-Gruppen reagiert und mit semikristallinen Faserteilchen überhaupt keine Solvate bildet. Aus den experimentell ermittelten Mengen nichtlösenden Wassers und nichtlösenden Methanols läßt sich die Zusammensetzung von Fasern aus amorphen, semikristallinen und kristallinen Bereichen berechnen.

J. Rasper (Frankfurt a. M.)

Neuhaus, O. W. u. *L. Miller* (Dept. of Biol. Chem., Med. School, Univ. of Michigan, Ann Arbor, Mich., USA). **Pepsinspaltung von acetyliertem Ovalbumin.** (Arch. Biochem. Biophys. **71**, 162 bis 169, 1957.)

Zwei Typen von Acetylderivaten des Ovalbumins, die als N- und N,O-Acetylovalbumin bezeichnet werden, wurden durch Behandlung mit Keten bei den p_H-Werten 5,6 bzw. 9,0 gewonnen. Sowohl durch begrenzte, als auch durch vollständige Acetylierung geht die Spaltbarkeit durch kristallines Pepsin zurück. Die beschränkte Spaltung von N,O-Acetylovalbumin läßt sich auf drei Einflüsse zurückführen: a) auf die Acetylgruppen, die an den 7 im N-Acetylderivat nicht-substituierten Aminogruppen sitzen, b) auf diejenigen, die an den Tyrosylresten lokalisiert sind, oder c) auf solche, deren Lage unbekannt ist.

Die Beobachtungen vertragen sich mit der Annahme, daß Pepsin sich gegenüber Proteinsubstraten stark spezifisch verhält.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Tombs, M. P. (Dept. of Biochem., Univ. of Oxford, England). **Löslichkeit und Fraktionierung von β_1-Lactoglobulin.** (Biochem. J. **67**, 517–523, 1957.)

β_1-Lactoglobulin wurde durch Löslichkeitsproben in verschiedenen und mit konstanten Lösungsmitteln auf Heterogenität untersucht. Aus beiden Meßreihen ging hervor, daß β-$_1$Lactoglobulin aus zwei verschiedenen Proteinen besteht, von denen dasjenige mit kleineren Molekeln etwa 10% ausmacht. Es gelang, die Fraktionierung so weit zu führen, daß die Hauptkomponente in ziemlich reinem Zustande gewonnen werden konnte. Diese wurde elektrophoretisch analysiert. Die theoretischen Grundlagen der Löslichkeitsteste werden diskutiert. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Waritz, R. S. (Stanford Univ., USA.) **Säurelösliche und metallische Komponenten des Tabakmosaikvirus.** (Diss. Abstr. **17**, 1457, 1957; Publ. Nr. 21.586, Dissertation 1957, 135 S.)

Die in Säuren lösliche Fraktion des Tabakmosaikvirus (TMV) wurde auf chromatographischem Wege in drei UV-absorbierende Unterfraktionen aufgetrennt. Nach Eluierung wurden ihre Absorptionsspektren aufgenommen und in gleicher Weise der Einfluß der Säurehydrolyse auf die Fraktion untersucht. Dabei konnte man hier zwar Nukleotide, aber keine Aminosäuren nachweisen, außerdem scheinen im gesamten Virus keine Phospholipide vorzuliegen.

Die Gegenwart von metallischen Komponenten im TMV wurde festgestellt. Auf spektralanalytischem Wege konnten Fe, Cu, Ca und Mg nachgewiesen werden. Letztere ließen sich auch nicht durch Dialyse gegen Lösungen von Äthylendiamintetraessigsäure quantitativ entfernen, der Fe-Gehalt blieb dabei sogar unverändert.

Es konnte geklärt werden, daß die metallischen Komponenten Fe und Mg hauptsächlich an die

Ribonukleinsäure des Virus gekoppelt sind. Die wahrscheinliche Rolle, die diese beiden Metalle in Viren und anderen Nukleoproteinen sowie in Nukleinsäuren spielen, wird diskutiert.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Bernfeld, P., V. M. Donahue u. *M. E. Berkowitz* (Cancer Res. and Cancer Control Unit, Dept. of Surgery, and the Dept. of Biochem. and Nutrition, Tuft's Univ., School of Med., Boston, Mass., USA). **Wechselwirkung von menschlichem Serum-β-Lipoglobulin mit Polyanionen.** (J. Biol. Chem. **226**, 51 bis 64, 1957.)

Elektrophoreseanalysen zeigten, daß im p_H-Intervall von 7,5 bis 8,6 β-Lipoglobulin das einzige Protein des menschlichen Serums ist, das mit bestimmten makromolekularen Polysulfatestern in Wechselwirkung treten kann. Dabei waren drei Arten von Wechselwirkung festzustellen, die durch die Natur des jeweiligen Polyanions bedingt waren. Im menschlichen Plasma konnte man ähnliche Wechselwirkungen zwischen Fibrinogen und Polyanion nachweisen, die gleichzeitig mit denen von β-Lipoglobulin auftraten. Ein Deutungsmechanismus für diese Protein-Polyanion-Wechselwirkungen wird vorgeschlagen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Alexander, P. u. *K. A. Stacey* (Chester Beatty Res. Inst., Inst. of Cancer Res., Royal Cancer Hosp., London, England). **Konzentrationseinfluß auf die Dissoziation von Desoxyribonukleinsäure durch Harnstoff der Molarität 4.** (Experientia **13**, 307–308, 1957.)

Desoxyribonukleinsäure (DNS) wird in 4-molarer Harnstofflösung gespalten, wenn ihre Konzentration geringer als 0,04% ist. Dabei entstehen zwei gleichgroße Teile. Aus elektronenmikroskopischen Aufnahmen geht hervor, daß das Ausbleiben der Dissoziation in höher konzentrierten Lösungen durch Parallelzusammenlagerung der Fäden bedingt sein dürfte. Letztere würde aber den von *W. Kuhn* (Experientia **13**, 301–307, 1957) für die Längsteilung vorgeschlagenen Mechanismus behindern. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Aldrich, F. L., jr. (Purdue Univ., USA). **Mono-Acylderivate von Chymotrypsin.** (Diss. Abstr. **17**, 1884–1885, 1957; Publ. Nr. 22.244, Dissertation 1957, 54 S.)

α-Chymotrypsin wurde mit verschiedenen Nitrophenylestern von Carboxylsäure zur Reaktion gebracht und das während der Hydrolyse freigesetzte Nitrophenol spektralanalytisch verfolgt. Die Bildung inaktiver Zwischenkörper konnte durch die Isolierung einiger dieser Substanzen aus den Reaktionsgemischen bestätigt werden. Es gelang die Regeneration von aktivem Enzym aus den inaktiven Acylderivaten durch Erhöhung des p_H-Wertes der Lösungen auf 7,5.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Crampton, C. F. u. *E. Chargaff* (Cell. Chem. Lab., Dept. of Biochem., Coll. of Physicians and Surgeons, Columbia Univ., New York, N.Y., USA). **Untersuchungen an Nukleoproteinen. V. Wechselwirkungen.** (J. Biol. Chem. **226**, 157–164, 1957.)

Präparate von Nukleohiston aus Kälberthymus, die bei geringer Ionenstärke hergestellt waren und die man starker Salzlösung ausgesetzt hatte, wurden hinsichtlich ihrer Fähigkeit zur Kombination mit basischen und sauren Farbstoffen mit Histon und Desoxyribonukleinsäure (DNS) verglichen. Fällungen, die man aus molaren NaCl-Lösungen durch Einstellen einer Kochsalzkonzentration von 0,15 m erhielt, enthielten größere Mengen an zugesetzter Substanz als solche aus elektrolytfreien Medien, was besonders für den Fall der DNS gilt. Bei hoher Ionenstärke geht die Wechselwirkung zwischen Nukleohiston und sauren und basischen Substanzen leichter vor sich. Der Einfluß von Wärme auf die Copräzipitate mit Nukleohiston wurde ebenfalls untersucht.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Vaughan, M., D. Steinberg u. *J. Logan* (Natl. Heart Inst., Natl. Inst. of Health, Bethesda, Md., USA). **Flüssiges Medium als Szintillationszähler für C::- und H:-markierte Aminosäuren und Proteine.** (Science **126**, 446–447, 1957.)

Verschiedene quaternäre Ammoniumbasen sind in methanolischer Lösung zur Komplexbildung mit Aminosäuren und Proteinen in der Lage. Fügt man dann die Toluollösung eines geeigneten Phosphors hinzu, so gewinnt man eine klare homogene Lösung, die ein brauchbares Medium darstellt, um die Messung der Radioaktivität bei markierten Proteinpräparaten zu ermöglichen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Wilkie, K. C. B., J. K. N. Jones, B. J. Excell u. *R. E. Semple* (Dept. of Chem. and Dept. of Physiol., Queen's Univ., Kingston, Ont., Canada). **Die Fraktionierung der Polysaccharide nach der Methode der Ultrafiltration.** (Can. J. Chem. **35**, 795–798. 1957.)

Die wäßrige Lösung eines Gemisches aus Insulin und Dextran wurde durch Ultrafiltration getrennt. Auf gleichem Wege gelang die Fraktionierung von Dextran in fünf Komponenten, deren Partikelgewichte zwischen 11000 und 190000 liegen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Schultz-Haudt, S. D. (Johan Throne Holst's Institute for Nutrition Res., Univ. of Oslo, Blindern, Norwegen). **Trennung von sauren Mucopolysacchariden durch Papierelektrophorese.** (Acta Chem. Scand. **11**, 1070–1071, 1957.)

Beschreibung einer papierelektrophoretischen Methode zur eindeutigen Abtrennung von Hyaluronsäure und Chondroitinsulfat aus biologischen Präparaten. Es lassen sich damit grundsätzlich die sauren Komponenten aus rohen Gemischen (5 bis 6 mg) von Mucopolysacchariden leicht abtrennen und identifizieren. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Isliker, H. C. (Med.-chem. Inst. u. Theodor-Kocher-Inst. der Univ. Bern, Schweiz). **Über die Wechselwirkungen von Polystyrolsulfonaten mit Eiweißen.** (Helv. Chim. Acta **40**, 1628–1639, 1957).

Durch Polystyrolsulfonate ist die Fraktionierung von Proteingemischen möglich. Unter optimalen Bedingungen fällt 1 Molekül Polyelektrolyt 10 Moleküle von menschlichem γ-Globulin; mit Rinderserumalbumin tritt dagegen unter den gleichen Verhältnissen keine Fällung ein.

Die Löslichkeit von Polystyrolsulfonat-Proteinkomplexen wurde als Funktion von Ionenstärke, p_H-Wert und Verhältnis der Komponenten (Polyelektrolyt zu Protein) untersucht. Die Löslichkeitskurven ähneln denen, wie man sie für 2 Proteine mit weitauseinanderliegenden isoelektrischen Punkten erhält. Die Komplexe lösen sich bei Überschuß jeder der beiden Komponenten, wodurch sie den spezifischen Präzipitaten gleichen,

die bei bestimmten Antigen-Antikörpersystemen auftreten.

Bei der Prüfung von Polystyrolen mit unterschiedlichem Sulfonierungsgrad war festzustellen, daß das Verhältnis der Sulfonatgruppen am Polyelektrolyten gegenüber den kationischen Gruppen am Protein die Löslichkeit eines Komplexes bestimmt. Molekulargewicht und Löslichkeit der Einzelkomponenten sind dagegen nur von untergeordneter Bedeutung.

Die Anwendung der Polyelektrolyte zur Proteinfraktionierung im allgemeinen und zur Reinigung von Antikörpern im besonderen wird diskutiert.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Zittle, C. A. u. *J. H. Custer* (Eastern Reg. Res. Lab., Philadelphia, Pa., USA). **Elektrophorese von β-Lactoglobulin in Gegenwart von Kalziumchlorid.** (Arch. Biochem. Biophys. **71**, 229–234, 1957.)

Bei Gegenwart von Ca-Ionen sinkt die elektrophoretische Beweglichkeit von β-Lactoglobulin im p_H-Bereich 5,0–8,5, wenn man die Ionenstärke konstant hält. Damit läuft eine Verschiebung des isoelektrischen Punktes nach höheren p_H-Werten parallel. Man führt die beobachteten Änderungen in der Beweglichkeit auf die Bindung von Ca-Ionen an das Proteinmolekül zurück. Zieht man die elektrophoretischen Daten zur Berechnung der gebundenen Ca-Menge heran und setzt dabei einen Faktor zur Berücksichtigung der Änderung der Wanderungsgeschwindigkeit mit veränderter Ladung ein, so ergibt sich ein wesentlich niedrigerer Wert für den Anteil an gebundenem Kalzium als bei direkter analytischer Bestimmung.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Norman, A. u. *J. A. Field, jr.* (Dept. of Radiol. and Atomic Energy Project, Univ. of California, Los Angeles, Cal., USA). **Untersuchung der elektrischen Doppelbrechung bestrahlter Desoxyribonukleinsäure.** (Arch. Biochem. Biophys. **71**, 170–178, 1957.)

Bei Desoxyribonukleinsäure-(= DNS)-Molekülen in verdünnter Lösung sinken die elektrische Doppelbrechung und die Relaxationszeit deutlich ab, wenn sie Strahlendosen von einigen tausend Röntgen ausgesetzt werden. Läßt man aber auf die DNS 10000 r in vivo einwirken, so erfahren dabei elektrische Doppelbrechung, Längenverteilung und die Kinetik des Wärmeabbaues keine Änderung. Offensichtlich ist DNS in vivo gut gegen die indirekten Effekte ionisierender Strahlen geschützt. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Krampitz, G. (Inst. f. Anatomie u. Physiol. d. Haustiere, Univ. Bonn). **Über die Verbesserung der Eiweißhydrolyse durch Proteinvorbehandlung mit Perameisensäure.** (Experientia **13**, 239, 1957.)

Wird Fischmehl mit Perameisensäure behandelt, so erfolgt dabei eine Umwandlung der Aminosäurenkomponenten Methionin, Cystin und Tyrosin des nativen Proteins in Produkte, die gegenüber der Hydrolyse stabil sind. Nach Durchführung der Hydrolyse mit Salzsäure findet man Maximalwerte für die Anteile dieser Aminosäuren (verglichen mit Hydrolysaten unbehandelter Präparate nach 24-, 48- und 72stündiger Einwirkung). Man nimmt an, daß durch den Einfluß der Ameisensäure einerseits eine gewisse Schutzwirkung auf hydrolyselabile Aminosäuren, zum anderen eine Katalyse bei der Spaltung der gegen kochende HCl resistenten Peptide erfolgt. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Haug, A. u. *D. B. Smith* (Div. of Appl. Biol., Natl. Res. Labs., Ottawa, Canada). **Trennung, Molekulargewicht und Wechselwirkungen von Pferdehämoglobinkomponenten.** (Can. J. Chem. **35**, 945 bis 954, 1957.)

Durch geeignete Einstellung von p_H-Wert und Ionenstärke erreicht man die Dissoziation von Pferdehämoglobin in vier Untereinheiten. Zwei dieser Komponenten konnten nunmehr elektrophoretisch voneinander abgetrennt werden, wovon die eine bereits assoziiert, wenn man p_H-Wert und Ionenstärke variiert. Die zweite Komponente zeigt dagegen nur sehr geringe Tendenz zur Selbstassoziation. Aus dem Verhalten von unfraktioniertem Hämoglobin ist auf Wechselwirkungen zwischen den beiden Komponenten zu schließen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Ehrenberg, L., M. Jaarma u. *E. C. Zimmer* (Inst. for Organic Chem. and Biochem., Univ., Stockholm, Schweden). **Der Einfluß des Wassergehaltes auf die Wirkung ionisierender Strahlung auf Stärke.** (Acta chem. Scand. **11**, 950–956, 1957.)

Zur Aufklärung des Schutzeffektes seitens Wasser in verschiedenen biologischen Medien wurden Polysaccharide verschiedenen Wassergehaltes bestrahlt und einige charakteristische Veränderungen der Substanzen gemessen. So wurde u. a. festgestellt, daß die Zahl der Bruchstellen in den Polymerenketten je absorbierter Energieeinheit mit steigendem Wassergehalt zunimmt, wobei dieser Effekt quantitativ dem Strahleneinfluß im biologischen Medium parallelläuft. Man deutet diese Beobachtungen durch die Annahme, daß in Medien mit geringem Wassergehalt angeregte Zustände chemische Änderungen mit stärkerer Wirksamkeit hervorrufen, als wenn mehr Wasser vorhanden ist. Er traten aber auch einige chemische Effekte auf, deren Abhängigkeit vom Wassergehalt ganz anders verlief. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Surre, A. (Hochdorf). **Blutalbumin, seine Gewinnung und Anwendung.** (Adhäsion **1957**, 248, bis 251).

Übersichtsreferat über die Möglichkeiten zur technischen Gewinnung von Serumalbumin und Diskussion seiner Verwendungsmöglichkeiten unter besonderer Berücksichtigung der Eignung als Farbenbindemittel und Klebstoff.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Jirgensons, B. (The Univ. of Texas, M. D. Anderson Hosp. and Tumor Inst., Dept. of Biochem., Houston, Texas, USA). **Optische Drehung und Viskosität von nativen und denaturierten Proteinen. IX. Einige Plasma-Proteine bei verschiedenen p_H-Werten.** (Arch. Biochem. Biophys. **71**, 148–161, 1957.)

Die optische Drehung von menschlichem Serumalbumin, α_1-Glycoprotein, dem metallbindenden β-Globulin und γ-Globulin wurden untersucht. Es zeigte sich, daß die p_H-Abhängigkeit der spezifischen Drehung bei denaturierten Proteinen anders als bei nativen ist. Verschiedene Albuminpräparate weichen hinsichtlich ihrer optischen Aktivität stark voneinander ab, selbst dann, wenn sie durch Ionenaustauscher gereinigt waren. Die Viskositätszahlen und die Laevorotation der γ-Globuline sind im p_H-Bereich zwischen 5 und 9 konstant; beide Größen steigen jedoch stark an, wenn der p_H-Wert von 9,5 an auf 10 oder höher steigt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Erlanger, B. F., F. Borek, S. M. Beiser u. *S. Liebermann* (Dept. of Microbiol., Biochem., Obstetrics, and Gynecology, Coll. of Physicians and Surgeons, Columbia Univ., New York, N. Y., USA). **Steroid-Protein-Komplexe. I. Darstellung und Charakterisierung der Kombination aus Rinderserumalbumin mit Testosteron und mit Cortison.** (J. Biol. Chem. 228, 713–727, 1957.)

Mit dem Bestreben zur Schaffung von Substanzen, die zur Erzeugung von Antikörpern mit Antihormon-Eigenschaften in der Lage wären, wurden die Steroide Testosteron und Cortison über Amidbindungen an Rinderserumalbumin gekoppelt. Die Darstellungen von drei solchen Derivaten werden beschrieben. Diese Kombinationen wurden analysiert und an Hand ihrer UV-Spektren, ihres elektrophoretischen Verhaltens und durch Reaktion mit Dinitrofluorbenzol charakterisiert. Daraus ergab sich, daß wenigstens 20 Steroidreste an jedes Proteinmolekül gebunden werden. Diese Verbindungen zeigten Antigeneigenschaften im Kaninchen. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Shapiro, H. S. (Columbia Univ., New York, N.Y., USA). **Untersuchung der Nukleotidreihenfolge in Desoxyribonukleinsäuren.** (Diss. Abstr. 17, 1205, 1957; Publ. Nr. 12.126; Dissertation 1957, 101 S.)

Durch die quantitative Bestimmung der 3',5'-Diphosphatester von Desoxycytidin und Thymidin, die bei den drei ersten Abbaustufen der Desoxyribonukleinsäure (DNS) entstehen, gelingt die eindeutige Charakterisierung und Unterscheidung von DNS-Präparaten. Ein entsprechendes analytisches Verfahren wurde entwickelt. Es wurde festgestellt, daß das Mengenverhältnis zwischen Thymidin und Desoxycytidin in der Nukleinsäure nicht demjenigen der entstehenden Diphosphate entspricht; diese Beobachtung verträgt sich nicht mit der Annahme einer Polynukleotidstruktur mit beliebiger Anordnung der Mononukleotide. Die experimentellen Beobachtungen berechtigen weiter zu der Schlußfolgerung, daß die Anordnung der Pyrimidin- (und damit der Purin-)Nukleotide in DNS-Präparaten verschiedener Herkunft starke Abweichungen aufweist, was eine neue Möglichkeit zu ihrer Unterscheidung bietet. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Malmon, G. (Univ. of Wisconsin, USA). **Untersuchung von Größe, Gestalt und Hydrationszustand von Katalase mittels Röntgenkleinwinkelstreuung.** (Diss. Abstr. 17, 1361, 1957; Publ. Nr. 21.223; Dissertation 1957, 76 S.)

Einige theoretische Ausdrücke für die Röntgenkleinwinkelstreuung von rotierenden Ellipsoiden und Kreiszylindern wurden mit Hilfe einer elektronischen Rechenmaschine numerisch entwickelt. Diese Berechnungen zeigen, daß bei gestreckten Teilchen Zwischenmaxima in der Streukurve auftreten, deren Lage eine Funktion des Äquatorradius der Teilchens ist. Zur Illustration dieser Erscheinung werden Röntgenkleinwinkelstreuungsuntersuchungen an einer Lösung beliebig orientierter Partikel des Tabakmosaikvirus aufgeführt.

Die Röntgenstreukurve für Katalase wurde für einen Intensitätsbereich über nahezu 5 Zehnerpotenzen aufgenommen. Dabei ergab sich der Trägheitsradius des Moleküls zu 39,8 Å. Als Elongation der Partikel fand man einen Betrag von etwa dem doppelten Querschnittsdurchmesser, während die maximale Molekellänge zu etwa 146 Å errechnet wurde. Zur Untersuchung der Hydratation der Moleküle wurde die Röntgenstreuung solcher Lösungen gemessen, in denen man die Elektronendichte des Lösungsmittels variierte. Als Durchschnittswert erhielt man für das gelöste Enzymmolekül 0,425 Elektron/Å^3. Es ließ sich weiter zeigen, daß die Partikelgestalt selbst bei hoher Lösungsmitteldichte erhalten bleibt. Die Ergebnisse werden dahingehend gedeutet, daß im solvatisierten Katalasemolekül ein beträchtlicher Anteil an Hydratationswasser vorliegen muß.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Reiner, B. u. *S. Zamenhof* (Dept. of Biochem., Coll. of Physicians and Surgeons, Columbia Univ., New York, N.Y., USA). **Untersuchungen über die chemisch reaktionsfähigen Gruppen der Desoxyribonukleinsäure.** (J. Biol. Chem. 228, 475–486, 1957.)

Die Einflüsse der verschiedenen Alkylierungsmittel unter milden Bedingungen (p_H 7,3 bis 7,5 und 23°) auf freie Basen, freie Nukleotide und Desoxyribonukleinsäure (DNS) aus Kälberthymus wurden geprüft. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Erickson, D. E. (The Ohio State Univ., USA). **Lichtstreuungsuntersuchung der Wechselwirkung zwischen Poly-4-Vinyl-N,n-Butyl-Pyridiniumbromid und Rinderserumalbumin.** (Diss. Abstr. 17, 1230, 1957; Publ. Nr. 12.433, Dissertation 1957, 130 S.)

Zur Untersuchung der makromolekularen Wechselwirkung zwischen Poly-4-Vinyl-N,n-butyl-pyridiniumbromid (PVP) vom MG 3,8 × 10^5 und Rinderserumalbumin (RSA) wurden durch Messung der Winkelabhängigkeit der Streuintensität der Lösungen Partikelgewicht, Größe und Gestalt der gebildeten Komplexe bestimmt. Aus den Lichtstreuungsdaten wurde weiter die Assoziationskonstante für die entstandenen relativ schwachen Komplexe berechnet. Diese bestehen offensichtlich bei großen Gewichtsverhältnissen zwischen RSA und PVP in der Mischung aus einem stäbchenförmigen PVP-Gerüst, das von einer Hülle aus RSA-Molekülen umgeben ist, deren große Achsen senkrecht zur PVP-Kette stehen. Wird der PVP-Anteil in der Lösung gesteigert, so ändert sich dabei die Orientierung der RSA-Molekeln in der Weise, daß sich die großen Teilchenachsen parallel zu den PVP-Ketten legen; dann ist schließlich nur jeweils ein RSA-Teilchen an bestimmte PVP-Bezirke gebunden.

Sämtliche experimentellen Beobachtungen stützen die Deutung der Bindung innerhalb der Komplexe als elektrostatisch, sowie die Annahme einer starken Abhängigkeit des Trägheitsradius von der Ionenstärke des Systems, jedoch nicht von der Anzahl der gebundenen RSA-Molekeln.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Cunningham, L. W., B. J. Nuenke u. *W. D. Strayhorn* (Dept. of Biochem., Vanderbilt Univ. School of Med., Nashville, Tenn., USA). **Sulfhydrylgehalt und proteolytische Empfindlichkeit von wärmedenaturiertem Ovalbumin.** (J. Biol. Chem. 228, 835–845, 1957.)

Thermisch denaturiertes Ovalbumin wurde in guter Ausbeute durch isoelektrische Fällung aus den Reaktionslösungen gewonnen. Bei Einwirkung von Trypsin werden pro Proteinmolekül (MG 45.000) 33 ± 2 Peptidbindungen gespalten. Der Zusammenhang dieser Zahl mit der Gesamtzahl der Lysin- und Argininreste im Protein wird diskutiert. Im thermisch denaturierten Ovalbumin wur-

den vier freie Sulfhydrylgruppen pro Mol nachgewiesen. Die experimentellen Hinweise für die durch p-Chlormercuribenzoat katalysierte Spaltung der Disulfidbindungen in Cystin, Insulin und Ribonuklease werden zusammengestellt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Wilcox, P. E., E. Cohen u. *W. Tan* (Dept. of Biochem., Univ. of Washington, Seattle, Wash., USA). **Aminosäurenzusammensetzung von α-Chymotrypsinogen, sowie Bestimmung von Asparagin und Glutamin.** (J. Biol. Chem. **228**, 999 bis 1019, 1957.)

Die Aminosäurezusammensetzung von α-Chymotrypsinogen wurde chromatographisch bestimmt und die Unterschiede in den Anteilen der verschiedenen Aminosäuren nach 12, 24, 36, 48 und 72 Stunden Hydrolyse verfolgt. Die Analysen sprechen in der Regel für ein Molekulargewicht von 25.100 für das Gesamtmolekül.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Williams, R. R. u. *S. S. Stone* (Natl. Inst. of Arthritis and Metabolic Diseases, Natl. Insts. of Health, Publ. Health Serv. US. Dept. of Health, Educ., and Welfare, Bethesda, Md., USA). **Anwendung der Antigen-Antikörper-Reaktionen auf Trägermedien zur Reinigung von Proteinen. I. Ein Modellsystem unter Verwendung von Rinderserumalbumin und Rinder-γ-Globulin.** (Arch. Biochem. Biophys. **71**, 377–385, 1957.)

Ein allgemeines Verfahren zur Reinigung von Proteinen wird beschrieben, das die Spezifität immunochemischer Reaktionen ausnutzt. Hierbei wird hochgereinigter Antikörper als Reagens verwendet, ohne daß er vom Antigen getrennt werden müßte. An Hand experimenteller Daten wird die Wirksamkeit der Methode verdeutlicht, ferner diskutiert man ihre Anwendungsmöglichkeiten und Grenzen. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Stone, S. S. u. *R. R. Williams* (Natl. Inst. of Arthritis and Metabolic Diseases, Natl. Insts. of Health, Public Health Serv., US-Dept. of Health, Educ., and Welfare, Bethesda, Md., USA). **Anwendung von Antigen-Antikörper-Reaktionen auf Trägermedien zur Reinigung von Proteinen. II. Die Entfernung eines subtilisinartigen Enzyms aus Präparaten von Carboxypeptidase durch Antisubtilisin auf Zellulose.** (Arch. Biochem. Biophys. **71**, 386 bis 392, 1957.)

Der Antikörper zu Subtilisin behielt nach der Reaktion mit subtilisinbedeckter Zellulose noch aktive Bezirke, die zur Bindung von weiterem Subtilisin in der Lage waren.

Wurde Carboxypeptidase durch solch eine Antigen-Antikörper-Kolonne geschickt, so waren danach kein Spuren von Subtilisinaktivität in dem Präparat mehr zu beobachten und es konnte fast quantitativ ohne Verlust seiner spezifischen Aktivität zurückgewonnen werden.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Butler, J. A. V., D. M. Phillips u. *K. V. Shooter* (Chester Beatty Res. Inst., Inst. of Cancer Res., Royal Cancer Hosp., Fulham Road, London, England). **Der Proteineinfluß auf die Heterogenität der Desoxyribonukleinsäure.** (Arch. Biochem. Biophys. **71**, 423–429, 1957.)

Der Einfluß geringer Anteile von Restprotein auf die bei der Sedimentation beobachtbare Heterogenität der Desoxyribonukleinsäure (DNS) wurde geprüft. Man konnte dabei feststellen, daß bei Behandlung der DNS mit Chymotrypsin die Fraktion mit hohem Sedimentationskoeffizienten zurückgeht. Letzteres führt man auf das Vorliegen von Protein/DNS-Aggregaten zurück. Menge und Zusammensetzung des bei Anwendung von verschiedenen Gewinnungsmethoden vorhandenen Proteinanteiles wurden bestimmt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Naismith, W. E. F. u. *R. K. Williams* (Imperial Chem. Ind. Ltd., Fibres Div., Ardil Fibre Factory, Dumfries, Engl.). **Untersuchung der Denaturierungsgeschwindigkeiten von Arachin und Conarachin II.** (J. Polymer Sci. **26**, 199–212, 1957).

Die Kinetik der Denaturierung von Arachin und Conarachin II unter dem Einfluß von NaOH und Guanidinhydrochlorid wurde untersucht. Arachin ist gegenüber beiden Denaturantien empfindlicher. Die Denaturierungsgeschwindigkeiten beider Proteine nehmen mit steigender NaCl-Konzentration ihrer Lösungen ab. Durch beide Agenzien wird Arachin in eine langsam sedimentierende Substanz überführt, wobei zunächst eine intermediäre Sedimentationskonstante auftritt. Letzterer Effekt läßt sich bei Conarachin nicht beobachten. Während die Geschwindigkeit der Alkalidenaturierung in beiden Fällen sehr empfindlich gegen Temperaturänderungen ist, ist dies bei der Einwirkung von Guanidinhydrochlorid nicht der Fall. Dies ist ein Zeichen, daß bei der Alkalidenaturierung eine erhebliche Aktivierungsenergie auftritt. Man betrachtet die Irreversibilität der Reaktion im alkalischen Medium als Beweis hierfür; bei Anwendung von Guanidinhydrochlorid läßt sich die Denaturierung wieder rückgängig machen. Obwohl kein Geschwindigkeitsanstieg mit Zunahme der Proteinkonzentration in den untersuchten Fällen beobachtet wurde, ergab sich aus der funktionellen Darstellung keine Reaktion erster Ordnung.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Yon, J. (Lab. de Biol. phys.-chim. de la Fac. des Sci., Inst. de Biol. phys.-chim., Paris 13, rue Pierre-Curie, Paris (5e), Frankreich). **Bestimmung des p_H-Mittelwertes von bei p_H 7 durch enzymatische Hydrolyse freigesetzten α-Aminogruppen des β-Lactoglobulins.** (Bull. Soc. Chim. Biol. **39**, 1163 bis 1176, 1957.)

Zwei Titrationsmethoden zur Verfolgung der enzymatischen Hydrolyse des β-Lactoglobulins bei p_H = 7,0 werden verglichen:

a) die Methode von *Linderström-Lang* durch Titration der Carboxylgruppe und b) eine potentiometrische Methode, die es gestattet, bei konstantem p_H-Wert eine Partialtitration der α-Aminogruppen auszuführen. So läßt sich der Gehalt an Carboxyl- und Aminogruppen zu jedem Zeitpunkt bestimmen und sich daraus der mittlere p_H-Wert der durch die enzymatische Hydrolyse befreiten α-Aminogruppen berechnen. Auf diese Weise wurde die Hydrolyse von frischem und hitzedenaturiertem β-Lactoglobulin (durch Trypsin) und die Proteolyse von frischem Protein (durch Chymotrypsin) verfolgt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Noble, E., J. Legault-Démare u. *M. Jutisz* (Lab. de Chim. biol. de la Fac. des Sci., Paris, Frankreich). **Abwesenheit von freien C-terminalen Gruppen in Ovomucoid.** (Bull. Soc. Chim. Biol. **39**, 1077–1083, 1957.)

Zur analytischen Bestimmung der N- und C-Endgruppen eines gereinigten Präparates von Ovo-

mucoid, erhalten durch Elektrophorese auf einer Zellulosekolonne, wurde die von *Sanger* beschriebene Methode herangezogen, und es konnte so die Anwesenheit von 0,76 DNP-Alaninresten pro 28.000 g Ovomucoid nachgewiesen werden. Weder aus dem Ovomucoid noch aus dem DNP-Derivat des Ovomucoids konnte man durch die Carboxypeptidase eine Aminosäure freisetzen; dieses Ergebnis läßt sich durch die Annahme erklären, daß die C-Endgruppe des Proteins (Phenylalanin) durch eine Zuckerkette blockiert sei.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Gutter, F. J., H. A. Sober u. *E. A. Peterson* (Lab. of Biochem., Natl. Cancer Inst., Natl. Insts. of Health, Educ., and Welfare, Bethesda, Md., USA). **Sedimentationsverhalten von Pferdekohlenmonoxydhämoglobin bei Gegenwart von Mercaptoäthanol und Harnstoff.** (Arch. Biochem. Biophys. **71**, 342–345, 1957.)

Der Einfluß von Mercaptoäthanol, Harnstoff und der Kombination dieser beiden Denaturatien auf die Sedimentationsgeschwindigkeit von Pferdekohlenmonoxydhämoglobin wurde im p_H-Bereich 4,0 bis 7,2 untersucht. Diejenigen Beobachtungen werden aufgeführt, die die Annahme eines Dissoziations-Assoziationsgleichgewichtes zwischen den Untereinheiten des Hämoglobins stützen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Saroff, H. A. (Nat. Inst. of Arthritis and Metabolic Diseases, Nat. Inst. of Health, Publ. Health Serv. U.S.-Dept. of Health, Education and Welfare, Bethesda, Maryland). **Eine Theorie über die Bindung von Chloridionen an Serumalbumin.** (J. Phys. Chem. **61**, 1364–1368, 1957.)

Die Bindung von Chloridionen an Serumalbumin wird von den positiv geladenen Zentren von Arginin, Lysin und Histiden verursacht. Unter Zugrundelegung einer Reihe von Konkurrenzreaktionen der H-Ionen mit den Carboxylat- und NH_2-Gruppen wird die einfache elektrostatische Theorie dieser Bindung erweitert. Insgesamt nehmen etwa 100 positiv geladene Zentren an der Cl-Ionen-Bindung teil, die in 3 Gruppen zusammenzufassen sind. Die erste Gruppe umfaßt 4 Zentren mit einer Assoziationskonstanten von $k_A = 2500$; die zweite: 12 Zentren mit $k_A = 50$; die dritte: 84 Zentren mit $k_A = 1$. Der pK-Wert der Carboxylgruppen beträgt 5,0 für alle 100 Gruppen. Der pK-Wert der basischen NH_2-Gruppen wird mit 7,0 für die ersten 16 Zentren angegeben und ist bei den restlichen 84 größer als 9,0. *Rolf Duden* (Frankfurt a. M.)

Foster, J. F. u. *K. Aoki* (Dept. of Chem., Purdue Univ., Lafayette, Ind., USA.). **Auftreten von Übergängen bei der Bindung von H-Ionen durch Plasmaalbumin. Vorschlag eines Mechanismus.** (J. Phys. Chem. **61**, 1369–1374, 1957.)

Beim Rinder-Plasmaalbumin bestehen zwei deutlich ausgeprägte Gleichgewichtsformen (*N* und *F*) innerhalb des p_H-Bereiches 3,5–4,5. Es wird das Problem der Interpretation des Zusammenhanges zwischen der bekannten Anomalie in der Titrationskurve dieses Proteins mit dem *N-F*-Übergang behandelt. Es wird gezeigt, daß die experimentellen Ergebnisse durch einen Mechanismus, der nur zwei Formen verlangt, nicht erklärt werden können. Es wird angenommen, daß mehrere, wahrscheinlich 4, Übergangsgebiete vorliegen, innerhalb welcher eine Modifikation einer großen Zahl von Carboxylatgruppen eintritt. Die Verhältnisse können durch die Annahme veranschaulicht werden, daß das Molekül aus 4 ähnlichen Untereinheiten besteht. Die Theorie erklärt einige Beobachtungen, die bei der Titration und Elektrophorese dieses Proteins gemacht werden, u. a. das Auftreten von 2 scharfen Sprüngen im UV-Spektrum bei niedrigem p_H und die Abhängigkeit der Reaktionsordnung von den Reaktionsbedingungen.

Rolf Duden (Frankfurt a. M.)

Karush, F. (Dept. of Pediatrics, School of Medicine, Univ. of Pennsylv. und The Children's Hospital of Philadelphia, Philadelphia, P.A.). **Die Rolle von Disulfidbindungen bei der Antikörper-Spezifität.** (J. Am. Chem. Soc. **79**, 5323, 1957.)

Das Vorhandensein von Disulfidbindungen in γ-Globulinen und Antikörper-Proteinen führte den Verf. zu der Annahme, daß diese Bindungen eine wesentliche Rolle bei der Aufrechterhaltung der spezifischen Konfiguration der bindenden Region des Antikörper-Moleküls spielen. Gereinigte Kaninchen-Antikörper wurden mit 0,1 m β-Mercaptoäthylamin-HCl (teilweise) reduziert und die Wirkung der Reduktion auf die spezifische Kombination mit einem entsprechenden Azo-Halbantigen (Azo-Farbstoff p-(p-Dimethylaminobenzolazo)-phenyl-β-lactosid) untersucht. Die Fähigkeit zur Bindung des Azofarbstoffs wurde durch Gleichgewichtsdialyse ermittelt. Es ergab sich eine erhebliche Verringerung der Antikörper-Affinität gegenüber dem Azofarbstoff.

Rolf Duden (Frankfurt a. M.)

Kolthoff, I. M., A. Anastasi, W. Stricks, B. H. Tan u. *G. S. Deshmukh* (School of Chemistry, Univ. of Minnesota, Minneapolis, Minn.). **Die Reaktivität von SH- und S—S-Gruppen von Proteinen nach der Denaturierung. I. SH-Gruppen in nativem Serumalbumin sowie nach der Denaturierung in Guanidinhydrochlorid-Lösungen.** (J. Am. Chem. Soc. **79**, 5102–5110, 1957.)

Der SH-Gehalt von nativem Serumalbumin (Rind), bestimmt durch ampèrometrische Titration mit Silbernitrat oder Quecksilberchlorid, wird mit 0,68 SH pro Mol Albumin angegeben. Nach Denaturierung in 4 m Guanidin-hydrochlorid (GHCl) bei p_H 7 bzw. 9 in Abwesenheit von Sauerstoff wurde der gleiche SH-Gehalt gefunden. Nach längerer Denaturierungsdauer lieferte die direkte Titration geringere Werte. Jedoch wurde durch Anwendung von überschüssigem Reagens der ursprüngliche Gehalt wiedergefunden. Die Abnahme des SH-Gehaltes wird einer Vernetzung ("cross linking reaction") zugeschrieben, wodurch ein Teil der SH-Gruppen weniger leicht angreifbar durch Silber oder Quecksilber wird. Die Vernetzung verläuft bei p_H 9 erheblich schneller als bei p_H 7. Oxydation (p_H 7 oder 9 tritt beim nativen Albumin nicht ein, dagegen leicht beim denaturierten). Sauerstoff hemmt die Vernetzung, schließt sie aber nicht aus. Nach Verdünnung einer O_2-freien Denaturierungsmischung von p_H 9 und folgende O_2-Einwirkung nimmt die oxydierbare Zahl der SH-Gruppen mit der Denaturierungszeit zu. Viskositätsmessungen unterstützen die Interpretation der verschiedenen Ergebnisse. *Rolf Duden* (Frankfurt a. M.)

Schachat, R. E. und *H. Morawetz* (Central Labor, General Foods Company, Hoboken, N. J. und Polymer Res. Inst., Polytechnic Inst. of Brooklyn 1, New York). **Wechselwirkung von Carrageenin mit Gegenionen.** (J. Phys. Chem. **61**, 1177–1179, 1957.)

Carrageenin, ein natürlich vorkommendes Polysaccharid mit sauren Schwefelsäureester-Gruppen, wird von Kaliumsalzen im Gegensatz zu Natriumsalzen als Gel niedergeschlagen. Zur Erklärung dieses biologisch interessanten Verhaltens wurden Dialyse-Gleichgewichte von Na-Carrageenatlösungen, die große Konzentrationen von Kalium-, Ammonium-, Calcium-, Magnesium- oder Äthylendiammonium-Ionen enthielten, untersucht. Die Polymerenlösungen ergaben keine Anhaltspunkte für eine selektive Affinität gegenüber Kalium- und Natriumionen. Die Ergebnisse beweisen, daß die Bindung von Gegenionen an isolierte Carrageenin-Moleküle in keinem Zusammenhang mit der Fähigkeit dieser Gegenionen steht, unter geeigneten Bedingungen Gelbildungen zu veranlassen.

Rolf Duden (Frankfurt a. M.)

Springell, P. H. (Biochem. Unit., Wool Text. Res. Labs., C.S.J.R.O., Parkville, Vic., Australien). **Nukleinsäure und die Biosynthese von Kollagen.** (Austr. J. Biol. Sci. **10**, 398–405, 1957.)

Die Untersuchung von Hautproteinfraktionen zeigte, daß Kollagen in weit größerem Ausmaß an der Ribonukleoprotein- als an der Fraktion des Desoxyribonukleoproteins hängt. Die aus der Ribonukleoproteinfraktion nach der „in-vitro"-Markierung mit C^{14}-Glykokoll gewonnene Gelatine war deutlich radioaktiv. Wurde die Haut mit kristallisierter Ribonuklease vorbehandelt, so wirkte sich das in einer deutlichen Inhibierung des Glycocolleinbaues in die Gesamtgelatine aus, ebenso, wie auch kristalline Desoxyribonuklease nur wenig Einfluß hatte. Man schließt deshalb auf eine stärkere Beteiligung der Ribonukleinsäure an der Biosynthese des Kollagens als von Desoxyribonukleinsäure.

Die einzelnen Extraktionsmethoden für Kollagen aus Häuten werden miteinander verglichen und hinsichtlich ihrer Eignung diskutiert.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Gustavson, K. H. (Garverinäringens forskningsinstitut, Stockholm, Schweden). **Die Ein- und Mehrpunktbindung von kationischen Sulfato-Chromi-Komplexen durch Kollagen.** (Arkiv för Kemi **11**, 423/430, 1957.)

Die Reaktionsweise zwischen Lösungen von basischem Chromsulfat und Kollagen wurde untersucht. Es zeigte sich, daß die Einpunktkombination vorherrscht, da etwa 90% der Carboxylgruppen des Proteins sich an der Fixierung des Chroms beteiligen. Nur etwa 10% derselben sind zu einer Kombination mit dem zweiwertigen, zweikernigen Sulfato-Chromi-Kation durch vollständige Entladung des Komplexes in der Lage. Der letztere Reaktionstypus ist für die Vernetzung und Stabilisierung der Kollagenketten verantwortlich, die sich schon durch verhältnismäßig geringe Chrommengen erreichen läßt. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Hizukuri, S. u. *Z. Nikuni* (Inst. of Sci. and Ind. Res., Osaka Univ., Japan). **Mizellengröße von Kartoffelstärke.** (Nature **180**, 436/437, 1957.)

Zur Aufklärung der Mizellengröße von Stärke wurden röntgenographische Untersuchungen durchgeführt, in Verbindung mit elektronenmikroskopischen Aufnahmen extrem dünner Schnitte von Stärkekörnern, die eine Anordnung von sehr feinen Mikrokörnchen von etwa 200 Å Durchmesser zeigten. Bei Auswertung der Röntgendiagramme ergaben sich als Mizellendimensionen für die Richtungen *a* und *b* in *Rundles* Einheitszelle der Kartoffelstärke (J. Amer. Chem. Soc. **66**, 130, 1944) **147** bzw. 144 Å. Die durchschnittliche Mizellenlänge in Richtung *b*, parallel zur langen Achse der Molekelkette, entspricht einer Länge von 28 Glukoseresten und stimmt gut überein mit der an anderer Stelle bestimmten durchschnittlichen Endkettenlänge von Amylopektin (27 Glukosereste) und mit der durchschnittlichen Länge von Amylodextrin (25 Glukosereste). Da die nicht ermittelbare Mizellendimension in der *c*-Richtung von *Rundles* Einheitszelle, die die Mizellenbreite senkrecht zur langen Achse der Molekelkette angibt, nicht sehr groß sein kann, betrachtet man auf Grund der gewonnenen Ergebnisse den kristallinen Teil von nativer feuchter Kartoffelstärke als Kugel oder Bündel von etwa 150 Å Durchmesser.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Skertchly, A. R. B. (Text. Phys. Res. Lab., Univ. of Leeds, England). **Schnellbeobachtung von Phasenumwandlungen in Faserproteinen unter Verwendung eines Röntgen-Diffraktometers.** (Nature **180**, 802–803, 1957.)

Beschreibung eines „Röntgen-Diffraktometers", das eine starke Röntgenstrahlenquelle und einen Geigerzähler verwendet und das bei Beschränkung auf die Äquatorreflexe die Analysenzeit auf einige Sekunden reduziert. Seine Weiterentwicklung macht vielleicht auch die kontinuierliche Verfolgung der α-β-Transformation der Keratine möglich. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

White, J. C. u. *P. C. Elmes* (Dept. of Haematology (Pathology), Postgraduate Med. School of London, W 12) u. *V. Balashof, R. D. Preston* u. *G. W. Ripley* (Dept. of Botany, Univ. of Leeds, England). **Eine Gitterverzerrung in Alkalichloridkristallen bei Gegenwart von Nukleoprotein-Mikrofibrillen.** (Nature **180**, 696/697, 1957.)

Wird eine wäßrige Alkalichloridlösung in Gegenwart von Desoxyribonukleinsäure (DNS) eingedampft, so enthalten die entstehenden plattenartigen Kristalle orientierte faserartige Einschlüsse der Makromoleküle. Es gelingt indessen nicht, durch Auflösen in Methanol die Alkalichloride vollständig von den Mikrofibrillen zu trennen, die eine beträchtliche Menge davon zurückhalten. Selbst nach wiederholtem Auswaschen mit Methanol und Vakuumtrocknung lassen sich die Alkalichloride noch deutlich im Elektronenmikroskop feststellen, was auf eine enge Assoziation mit den Mikrofibrillen des Nukleoproteins hindeutet. Die Auswertung der Elektronenbeugungsdiagramme ergibt jedoch eine ausgeprägte Verzerrung der Alkalichlorid-Kristalle. Es wird ein Übergang vom kubischen in das tetragonale Gitter vermutet.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Scholtissek, Ch. (Inst. f. exper. Krebsforsch., Univ. Heidelberg). **Auftrennung des bei der Ribonukleaseverdauung anfallenden höhermolekularen Anteils (core) der Ribonukleinsäure durch Papierelektrophorese.** (Z. physiol. Chem. **309**, 129–135, 1957.)

Der nichtverdaubare Anteil (core) der Heferibonukleinsäure (RNS) läßt sich auf Filtrierpapier mit Hilfe von Gallocyanin-Chromalaun bei $p_H = 3{,}4$ anfärben. Dabei werden spezifisch Oligonukleotide vom Polymerisationsgrad 4 an aufwärts bis zu den intakten Nukleinsäuren erfaßt. Durch Papierelektrophorese bei $p_H = 9{,}0$ gelang die Auftrennung

des Cores der RNS in zwei Banden. Hiervon besteht nach der Fällung mit Trichloressigsäure die vordere aus Nukleotiden, die mehr Guanin und Uracil enthalten als die der hinteren Bande. Die bevorzugte Bildung von Assoziaten durch Wasserstoffbrücken der OH-Gruppen von Uracil und Guanin wird diskutiert.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Wade, P. (The Labs., Chivers & Sons, Ltd., Histon, Cambridge, England). **Beziehung zwischen der Festigkeit von Pektingelen und Gelierfähigkeit des vorhandenen Pektins.** (Nature **180**, 1067–1068, 1957.)

Trägt man die Literaturdaten über die Stärke von Pektingelen (in g/cm²) verschiedenen Ursprungs logarithmisch gegen die Pektinkonzentration im Gel auf, so verläuft die Funktion in allen Fällen ziemlich gradlinig. Gesetzmäßig läßt sich dies folgendermaßen ausdrücken:

$$R = AP^n - B \ ;$$

hierin bedeuten R die Gelstärke, P die Pektinkonzentration und A und B Parameter, wobei man voraussetzt, daß B klein ist gegenüber AP^n. Als Gelstärke 0 wird diejenige Stärke beim Grenzwerte der Pektinkonzentration bezeichnet, bei der sich gerade noch ein Gel zu bilden vermag. Die Beträge der Parameter A und B sind von einer Anzahl Faktoren abhängig, einschließlich von p_H-Wert und Gehalt an löslicher Substanz im Gel, sowie von der Gelierfähigkeit des Pektins.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Weil, L. u. *M. Telka* (Eastern Reg. Res. Lab., Philadelphia, Pa., USA). **Spaltung von nativem und chemisch modifiziertem α-Lactalbumin und Trypsin.** (Arch. Biochem. Biophys. **71**, 473/474, 1957.)

Die spezifische katalytische Wirkung von Trypsin auf die Spaltung von Arginyl- und Lysylbindungen wurde an den Beispielen von nativem und chemisch modifiziertem α-Lactalbumin demonstriert. Die Spaltung des Proteins wurde bei 30° bei einem Substrat-Enzymverhältnis von 100:1 durchgeführt, wobei das Enzym zu etwa 0,1% durch Chymotrypsin verunreinigt war. Es zeigte sich, daß in nativem α-Lactalbumin bis zu 13 Peptidbindungen pro Molekül gespalten werden, was der Summe der Arginyl- und Lysylreste (1 + 12 Reste) entspricht. Bei Acetylierung oder Guanidinierung der 12 α-Aminogruppen der Lysinreste trat gleichzeitig eine Reduktion der Resistenz gegenüber Trypsin ein, d. h. es wurden nur noch 1,5 Peptidbindungen pro Proteinmolekül hydrolysiert, folglich wurde nur noch das darin enthaltene und bei der chemischen Modifizierung nicht angegriffene Argininmolekül gespalten. Damit scheint festzustehen, daß Peptidbindungen in Nachbarstellung zu N-Acetyllysin und Homoarginin gegenüber Trypsin beständig sind. Ferner zeigte es sich, daß Trypsin in der Lage ist, zwischen Arginyl- und Homoarginylbindungen zu unterscheiden.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Magnan de Bornier, B. (Lab. de Phys. Biol., Fac. de Méd. de Montpellier, Frankreich). **Ferritin und Apoferritin. III. Osmotischer Druck der Lösungen.** (Bull. Soc. Chim. Biol. **39**, 1067–1075, 1957.)

Bei der Fraktionierung von Ferritinlösungen durch Ammoniumsulfat zeigte es sich einerseits, daß in einem Ferritinpräparat der Eisengehalt der einzelnen Molekeln unterschiedlich ist und weiter, daß seine Auflockerung um so mehr Schwierigkeiten bereitet, je weniger Eisen es enthält. Durch Messung des osmotischen Druckes der Lösungen mit unterschiedlichem Fe-Gehalt (0 bis 22%) ergab sich das Verhältnis p/c als Maß für den Eisengehalt. Dieses ist jedoch der Fe-Konzentration nicht direkt proportional, sondern es steigt bei geringen Fe-Anteilen stark an.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Magnan de Bornier, B. u. *Ch. Benezech* (Lab. de Phys. Biol. de la Fac. de Méd. de Montpellier, Frankreich). **Ferritin und Apoferritin. Viskosität der Lösungen und Hydratation des Apoferritins.** (Bull. Soc. Chim. Biol. **39**, 1335–1342, 1957.)

Viskositätsbestimmungen an Lösungen von Ferritin und Apoferritin zeigen, daß sich diese beiden Proteine wie Sphärokolloide verhalten; bei gleicher Konzentration sind Lösungen des Apoferritins bedeutend viskoser als diejenigen des Ferritins. Weiter sind die auf experimentellem Weg gefundenen Werte der Konstanten K der Gleichung von *Einstein*

$$\eta_{sp} = KV$$

höher als die theoretischen Werte (0,0049 für das Ferritin und 0,008 für das Apoferritin, anstelle von 0,0025). Man erklärt den Unterschied durch die stärkere Hydratisation des Apoferritins und sieht darin eine Bestätigung der Hypothese, nach der im Apoferritin das Eisen durch Wasser ersetzt ist. Aus früheren experimentellen Ergebnissen errechnete man einen Wassergehalt von 50% für das Apoferritin.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Evans, R. L. u. *H. A. Saroff* (Natl. Inst. of Arthritis and Metabolic Diseases, Natl. Insts. of Health, Publ. Health Serv., US.-Dept. of Health, Educ. and Welfare, Bethesda, Md., USA). **Ein physiologisch aktives guanidiniertes Insulinderivat.** (J. Biol. Chem. **228**, 295–304, 1957.)

Durch Guanidierung mit o-Methylisoharnstoff gelang die Herstellung eines kristallinen Insulinderivates. Die Modifizierung der Eigenschaften durch diese chemische Reaktion wurde untersucht. Es gelang der Nachweis, daß unter den angewandten experimentellen Bedingungen annähernd die Hälfte der α-Aminogruppen der Glycylreste pro Molekül (M.G. 6.000) in die Guanidingruppe überführt werden konnte, während nur 10% oder weniger der Phenylalaninreste in gleicher Weise reagierten. Lysin dagegen wurde quantitativ in Homoarginin überführt. Die physiologische Aktivität des Insulins blieb durch die Guanidinierung unbeeinflußt. Sedimentationskonstanten und Löslichkeitseigenschaften waren für das Insulinderivat kaum anders, als sie sich beim nativen Zinkinsulin ergeben.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Enselme, J. u. *J. Tigaud* (Lab. de Biochim., Fac. de Méd. et de Pharm., Lyon, Frankreich). **Neue Untersuchungen über formolbehandelte Proteine.** (Bull. Soc. Chim. Biol. **39**, 1249–1255, 1957.)

Bei der Elektrophorese von Serum, das in Gegenwart von Formol eine Stunde lang auf 65° erhitzt war, erhielt man vier Fraktionen: die erste entspricht einem Umwandlungsprodukt der Albumine, die drei anderen Umwandlungsprodukten der Globuline. Heterogene Proteine, wie z. B. das Ovalbumin, behalten ihre Individualität. Die zoologische Herkunft eines Proteins beeinflußt hier sein Verhalten nicht.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Rackis, J. J., A. K. Smith, G. E. Babcock and *H. A. Sasame* (Northern Utilization Research and Development Division of U.S. Departement of Agriculture, Peoria, Illinois). **Eine Untersuchung der Assoziation und Dissoziation von Glycinin in saurer Lösung in der Ultrazentrifuge.** (J. Am. Chem. Soc. **79**, 4655–4658, 1957.)

Glycinin, das Hauptprotein der Sojabohne, wurde von den Verfassern mit Wasser aus entfetteten Sojabohnen extrahiert und mit Säure (p_H 5,1) ausgefällt. Untersuchungen mit der Ultrazentrifuge bei 35600 U/min gaben Einblick in den heterogenen Aufbau des Proteins. Im sauren Bereich kann zwischen einer $2S$-, $7S$-, $13S$- und $< 13S$-Fraktion (S = Sedimentationskonstante) unterschieden werden. Durch Erhöhung des p_H-Wertes wachsen die Ausbeuten der $13S$- und $< 13S$-Fraktion auf Kosten der leichteren Anteile. Wachsende Ionenstärke, z. B.: Erhöhung des p_H-Wertes mit gleichzeitiger Erhöhung der Proteinkonzentration oder auch Zusatz von Fremdsalzen, lassen ebenfalls niedermolekulare Gebilde zu höheren assoziieren, wobei die Assoziation reversibel ist. Verschiedene Salze, in gleicher Ionenstärke angewandt, liefern unterschiedliche Ausbeuten an hochmolekularen Assoziationsprodukten. Im alkalischen Milieu tritt beim Glycinin eine neue $15S$-Fraktion auf, und an Stelle der $13S$-Fraktion im sauren ist die $15S$-Fraktion getreten. Schließlich hat im alkalischen nur die Erhöhung der Ionenstärke, nicht aber das p_H Einfluß auf die Assoziation. *H. Barthel* (Frankfurt a. M.)

b) Synthetische Makromoleküle

Billmeyer, F. W. (Polychemical Dept., E. J. du Pont de Nemours & Co., Du Pont Expt. Station, Wilmington, Del., USA). **Gitterenergie von kristallinem Polyäthylen.** (J. Appl. Phys. **28**, 1114–1118, 1957.)

Die Sublimationswärme linearer Paraffinketten vom kristallinen zum Gaszustand bei 0°K wird aus den Schmelzwärmen, Verdampfungswärmen und den Wärmekapazitäten fester, flüssiger und gasförmiger Kohlenwasserstoffe berechnet. Die Sublimationswärme, die als Gitterenergie der kristallinen Phase von linearem Polyäthylen definiert wird, beträgt 1,84 kcal/Mol je CH_2-Gruppe. Als Schmelzwärme von kristallinem linearen Polyäthylen ergibt sich 0,922 kcal/Mol je CH_2-Gruppe. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Fuschillo, N. u. *J. A. Sauer* (Dept. of Phys., The Pennsylvania State Univ., University Park, Pa., USA). **Kernmagnetische Resonanzabsorption, Strahlenabbau und Steifheit in verzweigten Polyäthylenen als Temperaturfunktion.** (J. Appl. Phys. **28**, 1073–1081, 1957.)

Molekülbewegung und Mikrostruktur wurden als Funktion von Strahlenangriff und Temperatur in verzweigten Polyäthylenen untersucht. Die durch die bei niedrigen Strahlendosen auftretende Zerstörung des kristallinen Aufbaues feststellbare Beeinflussung der protonenmagnetischen Resonanzfunktion verschwindet bei höheren Intensitäten, da dann als Strahlenfolge Kettenverzweigungen entstehen, die die molekularen Kettenbewegungen einschränken. Bestimmungen des Anteiles der Verzweigung erleichtern die Deutung der Temperaturabhängigkeit der Protonenresonanzfunktion und gestatten in manchen Fällen die Ermittlung der mit einem bestimmten Molekülbewegungstypus verknüpften Kettenlängen. Bei steigender Temperatur sind Protonenresonanz und mechanische Eigenschaften primär durch Rotationsschwingungen bedingt. Bei solchen Temperaturen, die über der „Glasübergangstemperatur" liegen, lassen sich die Molekülbewegungen durch sog. Neo-*Brown*sche Diffusionsbewegungen beschreiben, an denen Kettenbereiche teilnehmen, die etwa 10 Methylengruppen umfassen. Bis zu Temperaturen oberhalb 290° K erfolgt die Bewegung hauptsächlich in den amorphen Bezirken des verzweigten Polyäthylens, dann ändert sich die Mikrostruktur infolge „Schmelzens" der Kristallite. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Langton, N. H. u. *P. Vaughan* (Natl. Coll. of Rubber Technol., Northern Polytechnic, London N. 7, England). **Der Abbau von Polystyrol durch Ultraschall bei einer Frequenz von 1 kHz.** (Brit. J. Appl. Phys. **8**, 289–292, 1957.)

Die bei der Einwirkung von Ultraschall der Frequenz 1 kHz auf fraktioniertes Polystyrol in Benzollösung erzielten Ergebnisse werden aufgeführt. Es findet ein Abbau der Polymeren statt, d. h. der Polymerisationsgrad nimmt mit zunehmender Bestrahlungszeit ab. Man vergleicht die experimentellen Resultate mit den von anderen Bearbeitern über Versuche bei niedrigeren Frequenzen publizierten Daten und diskutiert sie an der Abbaugleichung von *Schmid* (Phys. Z. **41**, 326, 1946). Eine neue Beziehung wird aufgestellt, die die Versuchsergebnisse besser wiedergibt. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Foster, E. L. u. *H. Heap* (Imperial Chemical Ind. Ltd., Harrogate, Yorks., England). **Hochtemperatur-Tensometrie und ihre Anwendung auf amorphes Polyäthylen-Terephthalat.** (Brit. J. Appl. Phys. **8**, 400–402, 1957.)

Amorphes Polyäthylen-Terephthalat kristallisiert bei höheren Temperaturen entweder unter dem Einfluß der Temperatur allein oder als Folge eines Spannungsprozesses. Eine Apparatur wurde entwickelt, die die Aufnahmen der Zug/Spannungs-Kurven von amorphem Polyäthylen-Terephthalat im gummiartigen Zustand unter solchen Bedingungen gestattet, daß die Substanz vor Anwendung des Zuges höchstens eine Sekunde lang erhitzt wird, wodurch die spontane Kristallisation auf ein Minimum reduziert wird und sich die allein durch die Spannung bewirkte erfassen läßt. Die Einflüsse von Temperatur und Zugspannung auf die Form der Kurven wurde untersucht, und die Ergebnisse zeigen, daß die Zugspannung tatsächlich die Kristallisation beeinflußt. Die Anwendung auf den Spinn- und Ziehprozeß wird diskutiert. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Rempel, R. C., H. E. Weaver (Instrument Div., Varian Assoc., Palo Alto, Cal., USA) u. *R. H. Sands* (Dept. of Phys., Stanford Univ., Stanford, Cal., USA). **Untersuchung der kernmagnetischen Resonanz von Polyäthylen.** (J. Appl. Phys. **28**, 1082–1089, 1957.)

Die Kernresonanz wurde bei 3 Polyäthylenen im Temperaturbereich von —190° bis +120° untersucht. Nach den Ergebnissen liegen zwei Strukturbereiche vor, ein amorpher und ein kristalliner. Innerhalb derselben finden Übergänge in der Molekülbewegung statt, zwei im amorphen und einer im kristallinen Bereich. Die Meßergebnisse aus der Bestimmung der kernmagnetischen Resonanz wer-

den zur Deutung der bei dynamischen mechanischen Analysemethoden festgestellten drei Dispersionsintervalle herangezogen. Demnach tritt in den amorphen Bezirken bei etwa —100° ein Übergang ein, der in der Hauptsache auf das Einsetzen der Rotation der linearen Segmente der polymeren Ketten zurückzuführen ist. Zwischen —35° und 0° bewirkt je nach der Art der Probe die Bewegung derjenigen amorphen Kettensegmente mit Verzweigungspunkten einen weiteren Übergang. In Nachbarschaft von 60–100° ist bereits eine deutliche Bewegung der Segmente innerhalb der Kristallite zu beobachten.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Andrews, R. D. u. *J. F. Rudd* (Phys. Res. Lab., The Dow Chem. Co., Midland, Mich., USA). **Photoelastische Eigenschaften von Polystyrol im Glaszustand. I. Einfluß der Molekülorientierung.** (J. Appl. Phys. **28**, 1091–1095, 1957.)

Der Einfluß der Molekelorientierung auf den photoelastischen Koeffizienten von Polystyrol bei Raumtemperatur (24°) wurde an Einzelfällen mit verschiedenen Orientierungsgraden bestimmt. Der Koeffizient zeigt eine starke Abhängigkeit von der Orientierung der Molekeln, wobei die Doppelbrechung als Index der Molekelorientierung benützt wurde. Die Ergebnisse werden diskutiert.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Rudd, J. F. u. *E. F. Gurnee* (Phys. Res. Lab., The Dow Chem. Co., Midland, Mich., USA). **Photoelastische Eigenschaften von Polystyrol im Glaszustand. II. Einfluß der Temperatur.** (J. Appl. Phys. **28**, 1096–1100, 1957.)

Der Temperatureinfluß auf den photoelastischen Koeffizienten von Polystyrol wurden bei 12 verschiedenen Temperaturen im Bereich zwischen —195° und +24° an Proben aus nichtorientierten Polystyrolstreifen ermittelt. Dabei ergab sich eine Abnahme des Koeffizienten mit steigender Temperatur. *Youngs* Modulus, der ebenfalls bestimmt wurde, sinkt linear mit der Temperatur im untersuchten Temperaturbereich.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Burnett, B. B. u. *W. F. McDevit* (Carothers Res. Lab., Text. Fibers Dept., E. J. du Pont de Nemours and Co., Wilmington, Del., USA). **Kinetik des Sphärulitwachstums in Hochpolymeren.** (J. Appl. Phys. **28**, 1101–1105, 1957.)

In zwei Polyamiden, Nylon 66 und Nylon 6, wurden im Temperaturintervall von 38 bis 141° (unterhalb der Schmelzpunkte) die Wachstumsgeschwindigkeiten für die Sphärulite bestimmt. Bei konstanter Temperatur nimmt auch der Sphärulit-Radius mit konstanter Geschwindigkeit zu. Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante für dieses isotherme Wachstum ist temperaturabhängig; dicht unterhalb des Schmelzpunktes besitzt sie geringe Werte, durchschreitet ein Maximum bei weiterem Abkühlen und sinkt auf sehr kleine Beträge bei Raumtemperatur. Diese Tatsachen bestätigen, daß das Wachstum der Sphärulite nicht durch Diffusion bedingt ist. Es ergibt sich eine vernünftige Deutung der experimentellen Daten, wenn man das Wachstum als durch zweidimensionale Keimbildung an der Oberfläche bestimmt betrachtet. Ein von dieser Annahme ausgehender theoretischer Ausdruck für die Temperaturabhängigkeit der Wachstumsgeschwindigkeit führt zu einer befriedigenden Übereinstimmung mit den experimentellen Daten.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Deeley, C. W., A. E. Woodward u. *J. A. Sauer* (Coll. of Chem. and Phys., Pennsylvania State Univ., University Park, Pa., USA). **Einfluß von Bestrahlung auf die dynamisch-mechanischen Eigenschaften von 6-6-Nylon.** (J. Appl. Phys. **28**, 1124 bis 1130, 1957.)

Elastizitätsmodul und mechanischer Antrieb wurden an bestrahlten und unbestrahlten Proben von Polyhexamethylenadipinamid im Temperaturbereich zwischen 80° und 600° K verfolgt. Es ergab sich folgendes: 1. Nylon 6-6 vernetzt bei der Einwirkung von Neutronen- oder Gammastrahlen in einem Kernreaktor, jedoch ist der Verzweigungsgrad der angewandten Dosis nicht proportional. Die Verzweigung erreicht bei etwa 10% ihren Sättigungspunkt, was dafür spricht, daß Kettenspaltung im Gesamtmechanismus eine wichtige Rolle spielt. 2. Bei einer Strahlendosis zwischen 2.8 und 5.5×10^{18} *nvt* wird die kristalline Struktur von Nylon anscheinend völlig zerstört. Wenn auch das Verhalten ihrer mechanischen Größen auf einen gummiartigen Zustand hindeutet, so ist die Substanz dann doch keineswegs gummiähnlich hinsichtlich ihres Charakters, und der Elastizitätsmodul liegt auch dann noch um Zehnerpotenzen höher als bei gewöhnlichen Gummis.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

McCall, D. W u. *W. P. Slichter* (Bell Telephone Labs., Murray Hill, New Jersey, USA.). **Molekularbewegung in Polyäthylen.** (J. Polymer Sci. **26**, 171 bis 186, 1957.)

Die Molekularbewegung wurde in einem stark verzweigten und in einem linearen Polyäthylenpräparat untersucht unter Verwendung von Kernresonanzspektroskopie, Röntgenbeugung, sowie Bestimmung der dielektrischen Relaxation und der Diffusion kleiner Molekeln in die Polymeren. Es wurde festgestellt, daß in linearem Polyäthylen Kristallinität bis in den Bereich nur wenige Grade über dem Schmelzpunkt der Substanz vorliegt und Kettenrotation bis kurz unterhalb der Schmelztemperatur kaum auftritt. Innerhalb der Kristallite der verzweigten Verbindung ist dagegen die Kettenreaktion viel freier, was wahrscheinlich durch Fehlstellen im Netzwerk bedingt ist. Außerdem verschwindet die kristalline Struktur bereits bei wesentlich niedrigeren Temperaturen als im linearen Polymer. Innerhalb der amorphen Bezirke tritt in beiden Substanzen eine ziemliche Bewegung der Kettensegmente ein, jedoch auch hier weniger in der linearen Form. Offensichtlich besitzen die amorphen Teile beider Polymere die Eigenschaften einer viskosen Flüssigkeit, sogar bei Temperaturen, die weit unterhalb ihres Schmelzpunktes liegen. Aktivierungsenergien und Frequenzfaktoren werden für die Bewegungen von Kettensegmenten in den amorphen Bereichen berechnet und mit älteren Daten über dielektrische und mechanische Relaxation verglichen. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Charlesby, A. u. *W. H. T. Davison* (Tube Investments Res. Labs., Hinxton Hall, Cambridge, England). **Temperatureinflüsse bei der Bestrahlung von Polymeren.** (Chem. & Ind. **1957**, 232–233.)

Bei der Einwirkung ionisierender Strahlen auf Polyisobutylen und Polymethylmethacrylat, sowie Polyäthylen bei Sauerstoffausschluß ergab sich eine deutliche Abhängigkeit der auftretenden Effekte (Abbau oder Verzweigung) von der Arbeitstemperatur, während der Einfluß der Intensität der Strahlung im Bereiche zwischen 10^2 und

10^6 rad/sec nur gering war. Die Möglichkeiten zur quantitativen Verfolgung von Abbau und Verzweigung in den Präparaten werden diskutiert.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Bunn, C. W. (Imperial Chemical Industries, Ltd., Plastics Division, London, England). **Großtaten der chemischen Industrie – Kohlenwasserstoff-Makromoleküle.** (Chem. & Ind. **1957**, 404–410.)

Sammelreferat über die Entwicklung und zukünftige Bedeutung von Kohlenwasserstoffhochpolymeren. Den wesentlichen wissenschaftlichen Ertrag der industriellen Forschung auf diesem Sektor sieht der Autor darin, daß das Interesse der Industrie für den Mechanismus der Katalyse neu geweckt wurde, besonders für die durch Ionenreaktionen bedingten und heterogenen Fälle. Die Fähigkeit der neuentwickelten Katalysatoren nicht allein zur Hintereinanderreihung von monomeren Molekülen, sondern auch diese stets in der gleichen Reihenfolge bzw. mit regelmäßigen Änderungen zu ermöglichen, zog stark die Aufmerksamkeit auf den Mechanismus der Katalyse, zumal gerade hier Parallelfälle zu vielen biologischen Systemen vorzuliegen scheinen. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Fischer, E. W. (Inst. f. phys. Chem. d. Univ. Mainz). **Stufen- und spiralförmiges Kristallwachstum bei Hochpolymeren.** (Z. Naturforsch. **12a**, 753 bis 745, 1957.)

Bisher wurde angenommen, daß die Sphärolithe aus radial verlaufenden Fibrillen aufgebaut sind. Da jedoch die Molekülketten im Sphärolith bevorzugt nicht radial, sondern tangential gelagert sind, mußte angenommen werden, daß die Fibrillen aus schraubenförmig angeordneten Makromolekülen bestehen. Bei elektronenmikroskopischen Untersuchungen stellte es sich nun heraus, daß bei Niederdruckpolyäthylenen keine Fibrillen, sondern stufenartige Feinstrukturen auftreten. Diese Struktur wurde weiter auch beim verzweigten Hochdruckpolyäthylen, bei 6,6- und 11-Nylon beobachtet. Elektronenbeugungsdiagramme lassen auch im Falle des Perlon stufenartige Struktur vermuten. Aufnahmen an höher konzentrierten Lösungen und an Schmelzen von Niederdruckpolyäthylen lassen den Schluß zu, daß Polyäthylen und die anderen erwähnten Hochpolymeren in Gestalt dünner Lamellen kristallisieren, wobei Schraubenversetzungen entstehen können, die zur Ausbildung geordneter Stufensysteme führen. Die Orientierung der linearen Makromoleküle in den Polyäthylen-Blättchen wurde durch Elektronenbeugungsversuche festgestellt. Nach diesen ist es ausgeschlossen, daß die Lamellen aus schraubenförmigen Fibrillen aufgebaut sind, wie es von *Peck* u. *Kaye* (Meeting of the Amer. Soc. Electronmicroscopy 1956) angegeben wurde. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

La Combe, E. M. (Research Departm., Carbide and Carbon Chemicals Company, South Charleston, West-Virginia). **Bildung gefärbter Polyacrylnitrile.** (J. Polymer Sci. **24**, 152–154, 1957.)

Polyacrylnitril kann in farbloser Form hergestellt werden. Das reine Polymere ist weitgehend hitze- und lichtbeständig und wird auch durch viele Säuren nicht verfärbt. Basen in geringen Mengen verursachen starke Verfärbung bei rel. niedrigen Temp. Sehr geringe Aminkonzentrationen führen bei einstündigem Erwärmen auf 100° zu Gelbfärbung. Basenkatalysierte partielle Hydrolyse führt ebenfalls zu farbigen Produkten. Diese Erscheinungen werden durch einen Reaktionsmechanismus erklärt, in dem die Bildung heterocyclischer Ringsysteme angenommen wird. Die Färbung wird auf Resonanzeffekte innerhalb der entstandenen konjugierten C-N-Doppelbindungen zurückgeführt.
Rolf Duden (Frankfurt a. M.)

Jen-Yuan, C. und *S. Liang-Ho* (Inst. f. phys. Chem. der Academica Sinica, Peking, China). **Lichtstreuung und Viskosität von Polymethacrylat in Heptan.** (Z. phys. Chem. **207**, 60–69, 1957.)

Ein einfaches lichtelektrisches Streulichtphotometer unter Verwendung oktagonaler Zellen wird beschrieben. Mit diesem wurde an fraktionierten Proben von Polymethacrylat in Heptan bei 25° die Streuintensität bestimmt, damit parallel liefen Viskositätsmessungen. Die gefundenen mittleren Partikellängen lassen sich mit den Werten vergleichen, die man bei Polymethacrylproben mit gleichem M.G. in Aceton fand; beim gleichen Polymerisationsgrad ist allerdings ihr Betrag doppelt so groß. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Cragg, L. H. und *C. C. Bigelow* (Departm. of Chemistry, McMaster University, Hamilton, Ontario). **Viskosimetrische Beweise für das Bestehen einer kritischen Konzentration in verdünnten Polymerlösungen.** (J. Polymer Sci. **24**, 429–347, 1957.)

Zur Feststellung der kritischen Konzentration (Konz. beginnender Wechselwirkung zwischen individuellen Polymeranmolekülen) wurden 2 viskosimetrische Methoden benutzt. In der ersten wird die Grenzviskosität $[\eta]$ eines Polymeren A in einer Reihe von Lösungsmitteln gemessen, die ein Polymeres B in veränderlichen Konz. enthalten. $[\eta]$ ist weitgehend von C_B unabhängig. Nur innerhalb eines kleinen Bereiches ändert sich ihr Wert sprunghaft (Krit. Konz.). Die 2. Methode liefert Werte, die mit den ersten gut übereinstimmen. Auf der Grundlage der *Fox-Flory*-Theorie wird eine Methode zur Berechnung der krit. Konz. entwickelt. Theor. und exp. Werte stimmen gut überein. Die krit. Konz. ist $[\eta]_B$ umgekehrt proportional. $[\eta]$ wurde durch Änderung des Molekulargewichtes des Polym. und durch Verwendung verschiedener Lösungsmittel variiert.
Rolf Duden (Frankfurt a. M.)

Haas, H. C., P. M. Kamath und *N. W. Schuler* (Chemical Research Labor., Polaroid Corp., Cambridge 39, Mass. USA). **Durch Ionen ausgelöste „Pfropfung" von Polymeren.** (J. Polymer Sci. **24**, 85–92, 1957.)

Durch Kationen ausgelöste Polymerisationen verschiedener Monomere wurden in Gegenwart verschiedener Polystyrol-Derivate durchgeführt, um Pfropfpolymere zu erhalten. Pfropfung mit Vinylbutyläther, Vinyläthyläther, Isobutylen, N-Vinylpyrrolidon oder Pinen gelang nicht. Styrol, in Gegenwart von Poly-p-Methoxystyrol (PPMS) polymerisiert, lieferte dagegen leicht Pfropfpolymere. Diese Reaktion beweist, daß es grundsätzlich möglich ist, Pfropfpolymere durch einen Ionenmechanismus herzustellen, ferner die Möglichkeit einer ionischen Kettenübertragungsreaktion mit aromatischen Substanzen, wobei diese in die Kette eingefügt werden. Mit Styrol-PPMS-Systemen erhaltene Daten werden mittels eines einfachen kinetischen Schemas diskutiert.
Rolf Duden (Frankfurt a. M.)

Bent, H. A. (University of Minnesota, Institute of Technology, School of Chemistry, Minneapolis, Minn., USA). **Permeabilität von Polyäthylen und bestrahltem Polyäthylen gegenüber organischen Lösungsmitteln.** (J. Polymer Sci. **24**, 387–400, 1957).

Polyäthylenflaschen wurden mit 12 verschiedenen org. Lösungsmitteln gefüllt und bei verschiedenen Temp. (70–165 °F) auf ihre Durchlässigkeit gegen die Lösungsmittel geprüft. Es werden Permeabilitätskonstanten in 3 Polyäthylenen zusammen mit einigen Quellungsdaten angegeben. Bestrahlung eines Polyäthylens mit Elektronen verändert die Permeabilitäts- und Löslichkeitskoeffizienten. In allen Fällen vermindert die Bestrahlung E_p und P_0 ($P = P_{0e}^{-E_p/RT}$). Es besteht eine „Inversionstemperatur", bei der die Permeabilitätskonstanten eines Penetranten in Polyäthylen und bestrahltem Polyäthylen gleich sind. Es wird angenommen, daß die Bestrahlung die Kristallinität vermindert und die Zahl der Querverbindungen erhöht und daß eine Erhöhung der Kristallinität von einer Zunahme des quasi-kristallinen Charakters amorpher Gebiete begleitet ist. Kleine Penetranten lösen sich in den kristallinen Gebieten und diffundieren durch sie hindurch. Aktivierte Diffusion in Polyäthylen ruft strukturelle Änderungen im Polymeren hervor, die mit lokalem Schmelzen verglichen werden. Es wird ein Modell für die Diffusion kleiner Penetranten in einem querverbundenen Polymeren vorgeschlagen.

Rolf Duden (Frankfurt a. M.)

Shultz, A. R., P. J. Roth und *G. B. Rathmann* (St. Paul 6, Minnesota, USA). **Studium der Lichtstreuung und der Viskosität von elektronenbestrahltem Polystyrol und Polymethacrylat.** (J. Polymer Sci. **22**, 495–507, 1956.)

Die Lösungsviskosität von Polymeren, welche mit hoher Energie bestrahlt wurden, wird untersucht. Explizite Beziehungen zwischen Grenzviskosität und Strahlungsdosierung werden aus den bestehenden Theorien der Viskosität, der zufälligen Querbindungen und des Kettenabbaues entwickelt. Diese Gleichungen werden auf die experimentellen Daten von elektronenbestrahltem Polystyrol, Polymethylmethacrylat und Poly-tert-butylmethacrylat angewandt. Für Polystyrol wird eine Energie von 8,55 eV pro Querbindungseinheit und ein Verhältnis von Hauptkettenspaltung zur Querbindungsbildung von 0,35 angegeben. Aus der Kombination von Lichtstreuungs- und Grenzviskositätsdaten folgt, daß beim Abbau von Polymethylmethacrylat durch Elektronenstrahlen praktisch keine Querbindungen auftreten; die pro Hauptkettenspaltung verbrauchte Energie beträgt E_d = 58–62 eV. Für das Fehlen von Querbindungen wird die Methylgruppe verantwortlich gemacht.

W. Krull (Berlin-Dahlem)

Ueberreiter, K. und *F. Asmussen* (Fritz-Haber-Inst. der MPG Berlin-Dahlem, Deutschland). **Lösungsgeschwindigkeit von Polystyrol.** (J. Polymer Sci. **23**, 75–81, 1957.)

Die bei der Auflösung eines Polymeren im Lösungsmittel erfolgende Zunahme des Brechungsindexes ist ein Maß für die Lösungsgeschwindigkeit; in der vorliegenden Arbeit wird die Lösungsgeschwindigkeit von sechs Polystyrolfraktionen mit Molekulargewichten im Bereich von 1300 bis 250000 in Amylazetat bei Temperaturen zwischen 20 und 100 °C gemessen. Die Temperaturabhängigkeit der Lösungsgeschwindigkeit wird durch die Diffusion der Lösungsmittelmoleküle in das Polymere bestimmt; setzt man den Ausdruck für diese Diffusion in die Gleichung für die Lösungsgeschwindigkeit ein, so resultiert ein Ausdruck, welcher die experimentellen Resultate genau beschreibt. Die Temperaturabhängigkeit der Lösungsgeschwindigkeit nimmt oberhalb der Glastemperatur zu. – Ist die Apparatekonstante bekannt, so kann aus der Lösungsgeschwindigkeit das Molekulargewicht berechnet werden; speziell im Molekulargewichtsbereich von 5000 bis 40000 ist die Methode besonders zuverlässig. *W. Krull* (Berlin-Dahlem)

Smets, G., L. Convent u. *X. van der Borght* (Laboratoire de Chimie Macromoleculaire, Louvain, Belgien). **Verzweigung und Pfropfpolymerisation von Polyäthyl-α-Chloracrylat.** (Makromol. Chemie **23**, 162–174, 1957.)

Polyäthyl-α-Chloracrylat wird im Block bei verschiedenen Temperaturen bis zu zwei verschiedenen Umsätzen polymerisiert. Bei hohem Umsatz ist der Polymerisationsgrad wesentlich größer als bei niedrigem. Die Tatsache wird z. T. auf einen Geleffekt, z. T. auf eine Verzweigung des Polymeren zurückgeführt und durch Vergleich zwischen Grenzviskosität und osmotisch bestimmtem Molgewicht bestätigt. In Benzollösung (33%) treten diese Erscheinungen nicht auf.

Die Konstante der Kettenübertragung mit dem Monomeren wird zu $C_m = 3 \cdot 10^{-4}$ bei 60 °C angegeben.

Durch Pfropfpolymerisation mit Vinylacetat wurden diese Ergebnisse bestätigt. Bei Verwendung von beiden Monomeren gelangt man auf Grund der ungünstigen Lage der Parameter r_1 und r_2 nur bis zu einem relativ geringen Vinylacetatgehalt. Das Polyäthyl-α-Chloracrylat wurde daher in Vinylacetat unter Zusatz von Benzoylperoxyd gelöst.

Es ergibt sich, daß die Verzweigung weit größer als vor der Polymerisation in Vinylacetat ist. Offensichtlich liegt ein Abbau der Polyäthyl-α-Chloracrylatketten vor. Polymerisate mit einem hohen Chloracrylatgehalt lassen sich nach der Phthaloylperoxydmethode erhalten.

H. G. Gelhaar (Berlin-Dahlem)

Valentine, L. (Chemistry Departm. Univers. of Aberdeen, Shotl., Great Brit.). **Einige Gesichtspunkte der direkten und cyclohexanon-sensibilisierten Photopolymerisation von Vinylchlorid.** (J. Polymer Sci. **24**, 439–443, 1957.)

Es wird gezeigt, daß die Photopolymerisation von reinem Vinylchlorid im Block einen typischen Geleffekt, d. h. eine lange Periode zunehmender Geschwindigkeit zu Anfang der Reaktion besitzt.

Cyclohexanon wirkt bei der Polymerisation sowohl als Lösungsmittel wie auch als Sensibilisator, ist aber als solcher nicht sehr wirksam. Es wird der Mechanismus der Sensibilisierung diskutiert. Es bilden sich aus Cyclohexanon keinesfalls sicher Diradikale. *H. G. Gelhaar* (Berlin-Dahlem)

Henglein, A., C. Schneider u. *W. Schnabel* (Inst. f. phys. Chemie, Köln). **Der Abbau des Polymethacrylesters in Lösungen durch ^{60}Co-Gamma-Strahlen: Beschleunigende und verzögernde Wirkung einiger Lösungsmittel und gelöster Stoffe.** (Z. phys. Chem. N.F. **12**, 339–358, 1957.)

Der Abbau der Hauptkette des Polymethacrylesters in verschiedenen Lösungsmitteln und Lösungsmittelgemischen wird durch Viskositätsmessungen verfolgt. Die Abbaugeschwindigkeit

steigt von Benzol bis zu Chloroform, Dioxan und Tetrachlorkohlenstoff. Der Abbau erfolgt schnell (langsam) in Lösungsmitteln mit kurzwelligem (langwelligem) Beginn der U-V-Absorption. Es wird daher angenommen, daß eine Übertragung von Elektronenanregungsenergie von Polymethacrylester auf das Lösungsmittel vorliegt. Bei CCl_4 und $CHCl_3$ wird die große Geschwindigkeit durch eine chemische Reaktion des Polymeren mit freien Chlorradikalen erklärt. In Benzol-Chloroformgemischen wird der chemische Abbau durch Cl-Atome wegen ihrer Reaktion mit Benzol verlangsamt und erfolgt noch langsamer als in Benzol allein. Der Abbau in diesen und einigen anderen Lösungsmittelgemischen wird diskutiert.

Ferner werden die teils beschleunigende, teils verzögernde Wirkung von Sauerstoff, sowie die verzögernde Wirkung von Jod erörtert.

H. G. Gelhaar (Berlin-Dahlem)

Jones, J. F. (Goodrich Research Center, Brecksville, Ohio, USA). **Die tatsächliche Zusammensetzung des Allylamin-Methacrylsäure-„Kopolymerisates".** (J. Polymer Sci. **25**, 237–239, 1957.)

Das von *Drucker* und *Morawetz* (J. Amer. Chem. Soc. **78**, 346 ,1956) angegebene Kopolymerisat aus Allylamin und Methacrylsäure ist zum Großteil das Allylammoniumsalz der Polymethacrylsäure.

Polymethacrylsäure wurde mit Allylamin neutralisiert und mit dem nach *Drucker* und *Morawetz* hergestellten Polymeren verglichen. Es stimmen überein: Jodzahl, N_2-Gehalt, IR-Spektrum und die Menge des mit Alkalien in Freiheit gesetzten Allylamins.

H. G. Gelhaar (Berlin-Dahlem)

Meeman, E. J., J. M. Kolthoff, N. Tamberg u. *S. L. Segal* (School of Chemistry, University of Minnesota, Minneapolis, Minn.). **Mechanismus der Verzögerung bei der Emulsionspolymerisation von Styrol.** (J. Polymer Sci. **24**, 215–232, 1957.)

Emulsionspolymerisationen von Styrol mit K-Persulfat als Initiator, K-Myristat als Emulgator in Gegenwart von variierenden Mengen NN-Dimethyl-2,4-Dinitroanilin (DMDNA) und 1-Br-2,4-Dinitrobenzol als Polymerisationsverzögerer werden durchgeführt. Es werden Polymerisationsgeschwindigkeiten, Verbrauch der Verzögerer und Molgewichte der Polymerisate gemessen. Das gebundene DMDNA wurde durch spektrophotometrische Titration mit $HClO_4$, BrDNB unter Verwendung von Br^{82} durch radioaktive Messungen bestimmt.

Die Resultate stehen in Einklang mit folgendem Reaktionsschema: Geschwindigkeitsbestimmend ist der Zerfall des Persulfates: In Gegenwart von Verzögerer verbindet sich das wachsende Radikal mit diesem zu einem reaktionsträgen Radikal, das mit einem Sulfatradikal unter Übergang eines H-Atoms und Bildung von Bisulfit desaktiviert wird.

H. G. Gelhaar (Berlin-Dahlem)

Ueberreiter, K. u. *W. Krull* (F. Haber-Inst., Berlin-Dahlem). **Zur Kinetik der Mischpolymerisation von Styrol und Acenaphthylen.** (Z. phys. Chem. N.F. **12**, 303–320, 1957.)

Es wird die thermische Mischpolymerisation von Acenaphthylen und Styrol bei 90 °C in homogener Phase beschrieben und gezeigt, daß auch Acenaphthylen rein thermische Keime bilden kann.

Der Umsatz wird dilatometrisch verfolgt, die Zusammensetzung der Polymerisate kolorimetrisch und IR-spektroskopisch, das Molgewicht osmotisch bestimmt. Die Parameter werden zu $r_1 = 0{,}33$ und $r_2 = 3{,}81$ angegeben.

Aus Bruttogeschwindigkeit und Polymerisationsgrad wird die Startgeschwindigkeit berechnet und die Abhängigkeit von der Zusammensetzung des Monomerengemisches diskutiert. Es ergibt sich, daß Acenaphthylen die Polymerisation von Styrol verzögert.

H. G. Gelhaar (Berlin-Dahlem)

Stockmayer, W. H. (Departm. of Chemistry, Mass. Inst. Techn. Cambridge, Mass., USA). **Bemerkung zur Kinetik der Emulsionspolymerisation.** (J. Polymer Sci. **24**, 314–317, 1957.)

Für die Verteilungsfunktion der wachsenden Radikale innerhalb der emulgierten Partikel bei der Emulsionspolymerisation im stationären Zustand existierten bislang explizite Lösungen nur für sehr kleine und sehr große Partikel.

Es wird eine generelle mathematische Lösung dieser Funktion, besonders nützlich für die Behandlung von Teilchen mittlerer Größe, angegeben.

H. G. Gelhaar (Berlin-Dahlem)

Inagaki, H., S. Hotta und *M. Hirami* (Inst. für chem. Forsch., Univ. Kyoto, Kyoto, Japan). **Eine weitere Untersuchung über den zweiten Virialkoeffizienten in Polyelektrolytlösungen mit Salzgehalt.** (Makromol. Chem. **23**, 1–15, 1957.)

In wäßrigen Lösungen von celluloseglycolsaurem Natrium wurden der zweite Virialkoeffizient und die Grenzviskosität bei Elektrolytzusatz ($MgCl_2$, $CaCl_2$) untersucht. Dabei ergab sich eine lineare Beziehung zwischen dem reduzierten osmotischen Druck und der Polymerenkonzentration, wie sie auch für NaCl gilt. Durch die Zugabe solch einfacher Elektrolyte wird eine merkliche Abnahme des Virialkoeffizienten erreicht, und zwar bei den verschiedenen Elektrolyten in verschiedenem Ausmaße. Bei der gleichen Molarität der Elektrolyte ergibt sich hinsichtlich der Größe des Virialkoeffizienten folgende Reihenfolge: NaCl, $MgCl_2$ und $CaCl_2$. Diese läßt sich durch die Voraussetzung des *Donnan*-Gleichgewichtes für das System aus 2–1 Elektrolyt und Polymerensalz und die Annahme der „effektiven" Ionenstärke erklären. Auf Grund dieser Ergebnisse wurde ein osmotischer Koeffizient eingeführt, der sich vom gewöhnlichen unterscheidet. Die Meßdaten werden diskutiert unter der Annahme der Assoziation der Gegenionen mit den Fadenmolekülen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Bevington, J. C. (Chem. Dept., The Univ., Birmingham, England). **Neuere Untersuchungen über die Polymerisation von Acrylonitril.** (Chem. & Ind. **1957**, 411–412.)

Sammelreferat über die neueren Ergebnisse bei der Aufklärung des Mechanismus der Polymerisation von Acrylnitril hinsichtlich folgender Phasen: Startreaktion der sensibilisierten Polymerisation, Verzweigung der Ketten während der Polymerisation und Produktion von Kopolymeren mit Acrylnitril. Bei den beschriebenen Untersuchungen kamen radioaktive Tracer zur Anwendung.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Ward, J. M. (Fibres Div., Imperial Chem. Ind., Ltd., Hookstone Road, Harrogate, England). **Molekulargewichtsbestimmung in Polyäthylen-terephthalat.** (Nature **180**, 141/142, 1957.)

Die Partikelgewichte von Polyäthylenterephthalat-Präparaten fallen in das allgemein ex-

perimentell nur schwierig zu erfassende Gebiet der Größenordnung 20000. Nunmehr wurde deshalb eine Methode entwickelt, die auf der Deuterierung der Endgruppe beruht und die Bestimmung des Zahlendurchschnittswertes des Partikelgewichtes gestattet. Aus der Menge des bei Verbrennung der markierten Substanz entstehenden schweren Wassers läßt sich die Zahl der Endgruppen berechnen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Hotta, H. u. *T. Isemura* (Inst. of Sci. and Indust. Res., Osaka, Univ., Sakai, Osaka, Japan). **Oberflächenchemie der Hochpolymeren. VII. Polysäuren und einige Vinylpolymeren.** (Bull. Chem. Soc. Japan **30**, 464–469, 1957.)

Die Filme von Polysäuren (Poly-l-Glutaminsäure und die Copolymeren aus Maleinsäure und Vinylacetat) und einiger verwandter Verbindungen wurden untersucht, um das Verhalten der Carboxylgruppen in den linearen Polymeren in der Grenzfläche aufzuklären. Dabei wurden folgende Ergebnisse erzielt: Die Orientierung der Carboxylgruppen ist ziemlich stark durch benachbarte Gruppen in den polymeren Substanzen beeinflußt. Somit ist das Oberflächenmoment der Carboxylverbindungen unterschiedlich, entsprechend der Oberflächenorientierung der jeweiligen Gruppe in der polymeren Substanz. Deshalb ergibt sich das Oberflächenmoment eines Copolymeren nicht additiv aus den Momenten der polaren Gruppen der Komponenten.

Das Oberflächenmoment der Polysäure nimmt in der Nähe des p_H-Wertes der wäßrigen Phase abrupt ab, ebenso wie der p_H-Wert der entsprechenden Struktureinheit.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Cook, R. E. u. *K. J. Ivin* (Dept. of Physical Chemistry, University of Leeds, Leeds 2). **Das Gleichgewicht zwischen Äthylmethacrylat und seinem Polymer.** (Trans. Far. Soc. **53**, 1132–1134, 1957.)

Durch Bestimmung der photochemischen Polymerisations- und Depolymerisationsgeschwindigkeit bei verschiedenen Drucken in einem System, das gasförmiges Monomer über seinem festen Polymer enthält, kann bei Interpolation auf die Geschwindigkeit Null der Gleichgewichtsdruck berechnet werden. Bei Äthylmethacrylat ist die Berechnung des hypothetischen Gleichgewichtsdruckes zwischen dem Monomer und dem langkettigen Polymer auch durch eine Extrapolationsmethode möglich. Die nach dieser Methode berechneten Gleichgewichtsdrucke sind etwas kleiner und die aus der Temperaturabhängigkeit ermittelten Enthalpie- und Entropieänderungen etwas größer als die beim Methylester gefundenen Werte.

Bei der Untersuchung der Gasphasen-Polymerisation von Vinylacetat wurde gefunden, daß bis zu der Temperatur, bei der sich das Polymere zu zersetzen beginnt (190° bei Gegenwart von Licht), kein bemerkenswerter Abbau stattfindet.

J. Rasper (Frankfurt a. M.)

Thomas, W. M., E. A. Gleason u. *G. Mino* (American Cyanamid Comp., Stamford, Conn., USA). **Acrylnitril-Polymerisation in wäßriger Suspension.** (J. Polymer Sci. **24**, 43–56, 1957.)

Die durch Chlorat-Sulfit-Redox initiierte Polymerisation von Acrylnitril in wäßriger Lösung ähnelt einer typischen Emulsionspolymerisation. Die Polymerisationsgeschwindigkeit wird von der Chlorat-Sulfit-Konzentration, dem Monomerengehalt und der Emulgatorkonzentration (Na-Laurylsulfat) bestimmt. Durch Elektronenmikroskopuntersuchungen wurden die Partikelgrößen bestimmt. Zunächst trennen sich Sphäroide von weniger als 200 Å ab, die gleichmäßig bis zu 2000 bis 3000 Å anwachsen. Mechanische Einwirkungen und Elektrolyte führen zu Aggregation und Verminderung der Polymerisationsgeschwindigkeit, Na-Laurylsulfat und Methocel steigern sie.

J. Rasper (Frankfurt a. M.)

Kryszewski, M. (Inst. d. Phys. Expérim. de l'Université de Nicolas Copernicus, Torun, Polen). **Der Einfluß von Polymethacrylsäure auf die molekulare Refraktion von starken und konzentrierten Elektrolyten.** (J. Polymer Sci. **23**, 575–578, 1957.)

Es wird die bei Zugabe von Polymethacrylsäure zu gesättigten Lösungen von NaCl, NaBr und NaJ eintretende Änderung der molekularen Refraktion bestimmt.

Die beobachtete Abnahme der molekularen Refraktion kann nicht allein durch die infolge Zugabe des Polymeren hervorgerufene Konzentrationsänderung erklärt werden.

J. Rasper (Frankfurt a. M.)

Chadha, R. N., J. S. Shukla und *G. S. Misra* (Dept. of Chemistry, Lucknow University, Lucknow, India). **Untersuchungen über Kettenübertragung. Teil 2. Katalytische Polymerisation von Methylmethacrylat.** (Trans. Far. Soc. **53**, 240–246, 1957.)

Die Übertragungskonstanten von Methylmethacrylat mit 14 Lösungsmitteln wurden bei 60 und 80° C bestimmt; als Initiator wurde α,α'-Azobisisobutyronitril verwendet. Die bei 60° gemessenen Werte haben die gleiche Größenordnung wie die von Styrol, d. h. die beiden Monomeren verhalten sich in Bezug auf das Lösungsmittel ähnlich, indem sie nämlich ein α-Wasserstoffatom vom Lösungsmittel aufnehmen. Die Werte der absoluten Übertragungsgeschwindigkeiten bei 60° werden berechnet, und es zeigt sich, daß sie ungefähr halb so groß sind wie die von Styrol. Auch die Aktivierungsenergien und Häufigkeitsfaktoren werden berechnet.

W. Krull (Berlin-Dahlem)

Orthmann, H. J. und *K. Ueberreiter* (Fritz Haber Inst. der MPG Berlin-Dahlem). **Das Schmelzen vermischter Polyäthylene.** (Z. f. Elektrochem. **61**, 106–113, 1957.)

Untersucht wird das Schmelzverhalten der vollständigen Mischungsreihen: Polyäthylen-Naphthalin, – Hexachlordiphenyl, – Anthracen, –n–C_{22} und – n–C_{110}–n–C_{28}. Die Volumen-Temperaturkurven zeigen zwei getrennte Aufschmelzbereiche, welche das Aufschmelzen der reinen makro- oder mikromolekularen kristallinen Phase kennzeichnen. Die Breite des Schmelzintervalles wird durch den Zusatz einer mikromolekularen Komponente verringert. Der obere Schmelzbereich gehört zu dem binären System: ganzes Makromolekül–Mikromolekül, und der untere Bereich zu dem pseudobinären System: amorphe Bereiche des Makromoleküls–Mikromolekül. Die kristallinen Bereiche des Makromoleküls werden hierbei als grob disperse Beimengungen angesehen, die das mikromolekulare Schmelzsystem nicht beeinflussen. Die Länge der amorphen Bereiche des Polyäthylens wird nach den Schmelzpunktsformeln von *Flora* abgeschätzt.

W. Krull (Berlin-Dahlem)

Frank, H. P., S. Barkin u. *F. R. Eirich* (Inst. of Polymer Res., Polytechnic Inst. of Brooklyn, New York). **Wechselwirkung von Polyvinylpyrrolidon mit einigen Azofarbstoffen.** (J. Phys. Chem. **61**, 1375–1380, 1957.)

Polyvinylpyrrolidon (PVP) zeigt starke Bindekräfte gegenüber organischen Anionen wie z. B. dem Azofarbstoff Orange II und Benzopurpurin 4 B. Die Bindungsgleichgewichte wurden mit Hilfe einer Leitfähigkeitsmethode und eines Dialyseverfahrens untersucht. Es wurde gefunden, daß ein Farbstoff-Ion von einem Kettensegment von 7 (Orange II) bzw. 10 (Benzopurpurin) Monomereinheiten gebunden wird. Es wird angenommen, daß die Farbstoffionen sich mit ihrer langen Achse längs der Polymerenkette anordnen und durch *van der Waals*-Kräfte gebunden werden. Es wurde die Wirkung von zugefügtem Kaliumchlorid auf die Bindungsgleichgewichte untersucht. Der Polyelektrolytcharakter des PVP-Farbstoffkomplexes wurde nachgewiesen. Die Abnahme der Viskosität in Gegenwart von Salzen wird der Bildung von Querverbindungen infolge Aggregation von Farbstoffionen zugeschrieben.

Rolf Duden (Frankfurt a. M.)

Patchornik, A., A. Berger u. *E. Katchalski* (Dept. of Biophys., Weizmann Inst. of Science, Rehovot, Israel). **Poly-1-Histidin.** (J. Am. Chem. Soc. **79**, 5227–5230, 1957.)

Poly-1-Histidin wurde synthetisiert durch Polymerisation von 1-Benzyl-N-carboxy-1-histidin-anhydrid in Dioxan und Reduktion des resultierenden Poly-1-Benzyl-1-histidin mit Natrium in fl. NH_3. Die potentiom. Titration eines Poly-1-Histidin-Präparates (mittlerer Polymerisationsgrad $n = 15$) kann durch eine Gleichung beschrieben werden, in der eine Dissoziationskonstante $pK_0 = 6{,}15$ für die Imidazolgruppen des Polymers angenommen wird. Die Ionisationswärme der Imidazolgruppen, $\Delta H' = 5{,}2$ kcal/Mol wurde errechnet. Poly-1-Histidin bildet unlösliche Komplexe mit Cu, Zn, Mg, Co, Ag, Hg. Poly-1-Benzyl-1-histidin bildet schwach lösliche Salze mit vielen Mineralsäuren.

Rolf Duden (Frankfurt a. M.)

Winter, S. S. u. *L. A. Papazian* (Dept. of Chemistry, Northeastern Univ., Boston 15, Mass.). **Die Viskosität von Carboxymethyldextran in verdünnten HCl-Lösungen.** (J. Phys. Chem. **61**, 1142 bis 1144, 1957.)

Um die Einwirkung elektrostatischer Einflüsse auf die Konfiguration von Polyelektrolytmolekülen beurteilen zu können, wurden Viskositätsmessungen mit Carboxymethyldextran in HCl- und NaCl-Lösungen durchgeführt. In den verschiedenartigen Lösungen sind verschiedene Mechanismen zu erwarten: Im Falle der NaCl-Lösung: Neutralisation der Carboxylationen durch Gegenionen, Eintreten der Superkontraktion („hypercoiling"); im Falle der HCl-Lösung: Hydroniumionen unterdrücken die Ionisation, keine bzw. schwächere elektrostat. Kontraktion, weniger geknäuelte Moleküle. In beiden Fällen war darüberhinaus eine Herabsetzung der Löslichkeit der Polyelektrolyte und demzufolge stärkere Verknäuelung zu erwarten. Durch die Viskositätsmessungen wurde bewiesen, daß dieser 2. Effekt entscheidend ist. Infolgedessen kann aus den Messungen in verd. HCl nicht auf den natürlichen Zustand der ungeladenen Polyelektrolytmoleküle geschlossen werden.

Rolf Duden (Frankfurt a. M.)

Harris, F. E. u. *St. A. Rice* (Dept. of Chem., Univ. of California, Berkeley, Calif., und Dept. of Chem., Harvard Univ., Cambridge, Mass.). **Ein Modell für Ionenbindung und -austausch in Polyelektrolytlösungen und Gelen.** (J. Phys. Chem. **61**, 1360–1364, 1957.)

Es wird ein molekulares Modell für lineare und vernetzte Polyelektrolyte beschrieben. Das Modell erklärt die Wechselwirkung zwischen benachbarten geladenen Gruppen auf Grund konfigurationeller und thermodynamischer Eigenschaften des polymeren Systems. Das Modell sagt stärkere Bindung von Ionen an Polymere als an kleine Moleküle voraus, die die gleichen funktionellen Gruppen enthalten. Es ergibt sich, daß die Ionenbindung mit den konfigurationellen Eigenschaften und den Titrationskurven linearer Polyelektrolyte zusammenhängt, ferner, daß das Auftreten von Gleichgewichten zwischen Ionenpaaren und ungebundenen Ionen eine Möglichkeit bietet, die Zusammenhänge zwischen Austauscher-Selektivität, Vernetzung, Austauscherkapazität und Zusammensetzung der Lösung über dem Austauscher zu erklären.

Rolf Duden (Frankfurt a. M.)

6. Experimentelle Methodik

a) Methoden und Geräte

Bryngdahl, O. (Inst. of Optical Res., The Royal Inst. of Technol., Stockholm 70, Schweden). **Eine neue interferometrische Methode zur Bestimmung der Diffusionskoeffizienten sehr verdünnter Lösungen.** (Acta Chem. Scand. **11**, 1017–1033, 1957.)

Beschreibung einer neuen und schnell durchführbaren interferometrischen Methode zur Untersuchung von Diffusion und anderer Erscheinungen, die eine Änderung des Brechungsindex in der Lösung bewirken. Hierbei werden die bei Doppelbrechung auftretenden Interferenzen ausgenützt, und das Verfahren besitzt einen hohen Genauigkeitsgrad, wie er wahrscheinlich nicht durch solche Methoden zu erreichen ist, deren Genauigkeit durch das mögliche optische Auflösungsvermögen begrenzt ist. Weiter bewährt sich das Verfahren besonders gut in solchen Fällen, in denen der Brechungsgradient nur geringe Werte besitzt. Deshalb lassen sich die Messungen auch auf die Gebiete sehr niedriger Differenzen der Brechungsindizes ausdehnen. Die Möglichkeit zur Durchführung von Differential-Diffusionsversuchen bei sehr geringen Konzentrationen bietet einen bequemen Weg zur Untersuchung der Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Dewar, R. A. und *D. Gunew* (Central Res. Labs. ICIANZ, Ltd., Newson Street, Ascot Vale, Melbourne, Australien). **Glasstreifensammler für die Säulenchromatographie.** (Nature **179**, 1245, 1957.)

Ein Fraktionensammler bei der Säulenchromatographie wird beschrieben, der aus einem Glasstreifen besteht und ähnlich funktioniert wie bei der eindimensionalen Papierchromatographie; allerdings erübrigen sich hier spezifische Reagenzien zur Entwicklung. Der Glasstreifen ist geriffelt und wird mit konstanter Geschwindigkeit unter der Chromatographierkolonne fortbewegt. Das Lösungsmittel verdunstet unter dem Einfluß von Ultrarotstrahlen. Durch geeignete Auswahl der Glasfarben und andere Kunstkniffe (z. B. Bestäuben öliger Fraktionen mit Talk, usw.) lassen sich

die einzelnen Fraktionen sichtbar machen. Durch Auswaschen kann man bis zu 98% der Fraktionen isolieren. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Sisko, A. (Case Inst. of Technol., USA.) **Fließen nicht-Newtonscher Flüssigkeiten bei geringem Schergefälle.** (Diss. Abstr. **17**, 1480, 1957; Publ. Nr. 20.946, Dissertation 1956, 38 S.)

Ein Viskosimeter aus konzentrischen Zylindern wurde zur Untersuchung des nicht-*Newton*schen Fließens bei geringem Schergefälle entwickelt. Hierin ist der Schwimmer gleichzeitig der bewegliche Teil eines Magnetgalvanometers. Man hebt hierbei auf elektromagnetischem Wege das durch die Viskosität der Flüssigkeit in der Apparatur beeinflußte Drehmoment auf, und der dazu erforderliche Strom ist ein Maß für die vorliegende Viskosität. Somit lassen sich Messungen in weiten Bereichen durchführen, ohne daß Linearität zwischen Drehmoment und Strom notwendig wäre.

Weiter wurde die allgemeine Fließtheorie von *Ree* u. *Eyring* auf die Daten von *Maron* u. *Belber* über das Fließverhalten einer Latex im *Newton*schen und nicht-*Newton*schen Gebiet angewandt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Rowe, D. S. u. *M. E. Abrams* (Dept. of Exp. Path., Univ. of Birmingham, England). **Ein elektronisches Kolloid-Osmometer und die Prüfung seiner Genauigkeit. Das Molekulargewicht von Rinderserumalbumin.** (Biochem. J. **67**, 431–435, 1957.)

Aufbau, Theorie und Arbeitsweise eines elektronischen Kolloid-Osmometers werden beschrieben. Hiermit sind Messungen bereits 30 Minuten nach Einfüllen möglich. Zwei Apparaturen wurden an einer Reihe von 7 verschiedenen Lösungen von Rinderserumalbumin getestet, wobei jeweils 10 Ablesungen vorgenommen wurden. Der mittlere Ablesefehler betrug dabei zwischen 0,017 und 0,048 cm Wassersäule im Bereich der osmotischen Drucke von 1,9 bis 13,7 cm Wassersäule. Als Molekulargewicht für das Protein erhielt man Werte zwischen 66.600 und 68.800.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Bodin, N. O. (Inst. of Zoophysiol., Univ. of Uppsala, Schweden). **Poröses Polyäthylen für Adsorptionssäulen.** (Experientia **13**, 337, 1957.)

Beschreibung einer Methode zur Herstellung von Scheiben aus porösem Polyäthylen. Diese lassen sich als Unterlage und Decke für Adsorbentien in Säulen verwenden.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Kohn, J. (Pathol. Dept., Queen Mary's [Roehampton] Hosp., Roehampton, London S.W. 15, England). **Eine immuno-elektrophoretische Methode.** (Nature **180**, 986–987, 1957.)

Beschreibung einer einfachen und hinsichtlich des Verbrauches an Antiserum sehr wirtschaftlichen immuno-elektrophoretischen Methode. Als zusätzlicher Vorteil bietet sich hierbei die sehr scharfe Abtrennung der α-1-Fraktion, die bei der gewöhnlichen Elektrophorese in Agar-Agar gewöhnlich nur sehr schlecht gelingt. Sie stellt eine Kombination aus der Zelluloseacetat-Membranfilter-Elektrophorese und der Agar-Diffusionsmethode dar. Hierbei werden der Membranfilterstreifen mit den elektrophoretisch getrennten Fraktionen zusammen mit einem mit Antiserum getränkten Filtrierpapier auf eine Agar-Agar-Oberfläche gebracht. Die verschiedenen Fraktionen und das Antiserum diffundieren in das Gel und bilden an den Stellen Präzipitate, an denen Antikörper und Antigen zusammentreffen. Nach 3 bis 4 Tagen ist die Reaktion gewöhnlich abgeschlossen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Bell, E. A. (Dept. of Biochem., King's Coll., London W.C. 2, England). **Ein bewegliches Papierband als Fraktionssammler bei der Säulenchromatographie.** (Nature **180**, 191–192, 1957.)

Ein kontinuierlich transportierter Papierstreifen wird als Fraktionensammler für säulenchromatographische Analysen verwendet. Die Anordnung wird kurz beschrieben.

Sie ermöglicht in einfacher Weise die Fixierung der Zusammensetzungsänderungen von Tropfen zu Tropfen, außerdem lassen sich so die eluierten Verbindungen hintereinander auf dem Papier als Dokument festhalten und nach der gebräuchlichen Methode der Papierchromatographie identifizieren.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Wagner, H. (Frauenklinik der Justus-Liebig-Univ., Gießen). **Probleme und Ergebnisse der Hochdruck-(Ultra-)-Filtration zur Isolierung bestimmter Eiweißfraktionen.** (Z. Naturforsch. **12b**, 514–518, 1957.)

Die bei der physikalischen Ultrafiltration in einem Hochdruckgerät neben der mechanischen Siebwirkung zu beobachtenden physikalisch-chemischen Eigenschaften der Filtermembranen und der zu filtrierenden Stoffe werden diskutiert. Durch stufenweise Vergrößerung der Porenweite der Filtermembranen lassen sich Modellversuche für natürliche Ultrafiltrationsprozesse durchführen, die Anhaltspunkte über Teilchengröße und Partikelgewicht im Größenordnungsbereich zwischen 10000 und 100000 liefern. Versuche mit Uropepsinogen bestätigen die Zweckmäßigkeit der Methode.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Allen, H. H. (Phys. Development Sect., British Celanese, Ltd., Celanese House, Hanover Square, London W 1, England). **Feststellung von Inhomogenitäten in transparenten Kunststoff-Folien durch eine einfache Schlierenmethode.** (Nature **180**, 50, 1957.)

Beschreibung eines Verfahrens zur Entdeckung von bei visueller Prüfung nicht-feststellbaren Inhomogenitäten in Plasticfolien unter Ausnützung des Schlierenprinzips. Die Untersuchung läßt sich mit einem einfachen Projektor durchführen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Watillon, A. und *M. Hautecler* (Univ. Libre de Bruxelles, Service de Chim. Anal., Bruxelles, Belgien). **Apparatur zur Durchführung von Mikroelektrophoresen im Dunkelfeld unter Verwendung einer dickwandigen Küvette.** (Bull. Soc. Chim. Belg. **66**, 256–263, 1957.)

Beschreibung einer Apparatur zur Durchführung von Mikroelektrophoresen bei Dunkelfeldbeleuchtung. Letztere wird durch ein optisches System nach *Mackor* von der Seite her erreicht. Weiter kam eine zylindrische dickwandige Küvette zur Anwendung, ohne Fehlerquellen durch Mehrfachbrechung des einfallenden Lichtstrahles hervorzurufen. Durch Eintauchen der Küvette in ein Temperiergefäß heben sich die notwendigen Korrekturen für den Lichtweg an den Grenzflächen Temperierflüssigkeit/Küvette und Küvette/Sol gegenseitig auf. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Riecke, W. D. und *E. Ruska* (Wernerwerk f. Meßtechnik der Siemens & Halske A.G.). **Über ein Elektronenmikroskop mit Einrichtungen für Feinbereichsbeugung und Dunkelfeldabbildung durch Einzelreflex.** (Z. wiss. Mikrosk. **63**, 288–302, 1957.)

Das sonst benutzte Projektiv mit Polschuhwechsler wurde ersetzt durch eine in das Mikroskoprohr einzusetzende Einrichtung für Feinbereichsbeugung aus Projektivlinse und quer zum Elektronenstrahl justierbarer, den axialen Astigmatismus korrigierbarer Zwischenlinse. Ausführlich geschildert wird der Bau des Instrumentariums, der auch eine Selektorblende mit Wobbelspule davor und ein Schirmrohr vorsieht. Angegeben wird eine Methode, durch welche die Beugungslänge routinemäßig durch Eichaufnahmen kontrolliert werden kann. *H. H. Pfeiffer* (Bremen)

Wüstenfeld, E. (Anat. Inst. Univ. Tübingen). **Experimentelle Beiträge zur Frage der Volumenänderungen und Eindringdauer in der histologischen Technik, VI. Der Einfluß von Fixierungsmitteln, -beginn, Temperatur und Färbung auf die Korngröße.** (Z. wiss. Mikrosk. **63**, 193–209, 1957.)

Variationsstatistische Messungen an Kernen der Rinderleber; reichliches Zahlenmaterial wird tabelliert, und neben Kernvolumenänderungen finden auch solche der Gewebe Berücksichtigung. Kerne verlieren an Volumen in der *Fixier*mittelreihe: Zenker < Alkoh. absol. < Formol < Carnoy, Susa; ihre Größe wächst in der *Färbungs*reihe: Hämatoxylin-Eosin < Azan < Eisenhämatoxylin, sinkt aber in der Reihe der *Fixierungszeit* post mortem: 15 Min. < 4 Std. < 24 Std. und in der Reihe der *Temperatur:* 18–20° < 6–8° < 56–58°. *H. H. Pfeiffer* (Bremen)

Stoeckenius, W. (Pathol. Institit. Univ. Hamburg). **Polymethacrylateinbettung und Dünnschnitt-Technik in der Lichtmikroskopie.** (Z. wiss. Mikrosk. **63**, 210–215, 1957.)

Zur Ausnutzung hoch auflösender Objektive (Schärfentiefe von Immersionen hoher Apertur 0,2 μ) ist die Schnittdicke auf < 1 μ herabzusetzen. Die Phasenmikroskopie fordert ferner eine Phasendifferenz zwischen abgebeugtem und transmittiertem Licht von $^1/_{10}$–$^1/_{100}$ Wellenlänge. Die außerdem gesteigerten Ansprüche an Strukturerhaltung der Gewebe führen zu Fixierung in gepufferter OsO_4 und Einbettung in Polymethacrylsäureester; die Schnitte werden auf 10% Aceton in aq. dest. gestreckt und auf eiweißglycerinüberzogene Objektträger gebracht. Das Methacrylat wird mit Xylol oder Amylacetat entzogen; Weiterbehandlung wie Paraffinschnitte, Einschluß in Medien mit niedrigen Brechungskoeffizienten. *H.H. Pfeiffer* (Bremen)

Brada, Z. (Biochem. Abt. d. Krebsinstit. Brünn, ČSR). **Chromatographie von Fibrinogen an einer Calziumphosphatsäule.** (Naturwiss. **44**, 561, 1957.)

Das Verfahren erlaubt die chromatographische Trennung mehrerer Fibrinogene und stellt damit das Vorkommen verschiedener Fraktionen sicher. *H. H. Pfeiffer* (Bremen)

Haselmann, H. und *D. Wittekind* (Anat. Institit. Univ. Heidelberg und Mediz. Univ.-Klinik Heidelberg). **Phasenkontrast-Fluoreszenz-Mikroskopie. Ein Verfahren zur simultanen und suczedanen Anwendung des Phasenkontrastverfahrens und der Fluoreszenz-Mikroskopie, insbesondere in der Zytologie.** (Z. wiss. Mikrosk. **63**, 216–226, 1957.)

Wegen wechselseitiger Ergänzung beider Methoden sollten sie in raschem Wechsel und kontinuierlichem Übergang angewandt werden. In der beschriebenen Apparatur wird die Anordnung nach *Krieg* (ebend. **62**, 256, 1955) durch Zusätze ergänzt, so den Aufbau eines Lichtreglers für die beiden Leuchten, Spezial-Polarisationsringblenden und Hilfslinsen. Zur Anregung der Fluoreszenz dient eine Quecksilberhöchstdrucklampe, für die Phasenmikroskopie die im Fuß des Stativs eingebaute Niedervoltlampe. *H. H. Pfeiffer* (Bremen)

Yamaguchi, Sh. (Scientific Res. Inst., 31 Kamifuji Hongo, Tokyo). **Möglichkeit der Polarisationsmikroskopie mit Elektronenstrahlen.** (Naturwiss. **44**, 556, 1957.)

Das Verfahren beruht darauf, daß beim Durchdringen eines magnetischen Körpers die Elektronenstrahlen infolge des Spinaustausches abgelenkt und polarisiert werden. Dargestellt werden ein ferromagnetischer Fe_3O_4-Film von 200 Å Dicke bei $^{15000}/_1$ Vergr. und das Interferenzdiagramm dieses Films. *H. H. Pfeiffer* (Bremen)

Drechsel, L. (Laboratorien der Jenoptik, Jena). **Flächenpolarisatoren für das nahe Ultrarot.** (Naturwiss. **44**, 533, 1957.)

Polyvinylalkoholfolien, welche dichroitisch eingefärbt und anschließend orientiert und getrocknet werden, werden zwischen 0,6 und 2,8 und zwischen 3,5 und 6,5 μ zu Polarisationsfolien mit einem Polarisationsgrade von über 99%. Der Zwischenbereich erklärt sich aus einer Absorptionsbande des Trägermaterials. *H. H. Pfeiffer* (Bremen)

Avi-Dor, Y. und *J. Mager* (Israeli Inst. for Biol. Research, Ness Ziona, Israel). **Eine spektralphotometrische Methode zur Bestimmung von Cystein und verwandten Verbindungen.** (J. Biol. Chem. **222**, 249–258, 1956.)

Durch Wechselwirkung zwischen Thiolverbindungen und Fluorbrenztraubensäure bildet sich eine Verbindung, die ein charakteristisches Spektrum zwischen 265 und 275 mμ aufweist. Mit Thiolverbindungen, die eine unsubstituierte NH_2-Gruppe in α- oder β-Stellung zur SH-Gruppe enthalten, verschiebt sich das Maximum nach 300 mμ und die Extinktion wird 10mal so groß. Darauf basiert die beschriebene Methode zur Bestimmung von Mercaptoäthylamin, Cystein, Homocystein und verwandten Verbindungen. Reduziertes Glutathion kann nach hydrolytischer Spaltung (Bildung von Cysteinylglycin) ebenfalls bestimmt werden. *Rolf Duden* (Frankfurt a. M.)

Burley, R. W. und *F. W. A. Horden* (Nat. Chem. Res. Labor., South African Council f. Scient. and Industr. Res., Pretoria, South Africa). **Die Einwirkung von N-Äthylmaleinimid auf Wolle und deren Anwendung zur Bestimmung von Sulfhydrylgruppen.** (Text. Res. J. **27**, 615–622, 1957.)

N-Äthylmaleinimid wird in wäßriger Pufferlösung von pH 3,5 langsam von normaler Merinowolle gebunden. Diese Reaktion verläuft nach Superkontraktion oder Pulverisierung schneller. Es werden 30% mehr Reagens verbraucht, als auf Grund einer S-H-Bestimmung zu erwarten war, obgleich nicht angenommen wird, daß außer den S-H-Gruppen andere Gruppen mit dem Reagens reagieren. Mit kupferfreier Wolle, die 4mal so viel S-H-Gruppen enthält, tritt keine merkliche Abweichung auf, so daß das Reagens zur Bestimmung der S-H-

Gruppen in dieser Wolle benutzt werden kann. Es werden einige physikalische Eigenschaften von Merinowolle beschrieben, die einen bestimmten Betrag N-Äthylmaleinimid enthält.

Rolf Duden (Frankfurt a. M.)

Bueche, F. u. *S. W. Harding* (Phys. Dept., Univ. of Wyoming, Laramie, Wyo., USA). **Neue Absolutmethode zur Molekulargewichtsbestimmung bei linearen Hochpolymeren.** (J. Chem. Phys. **27**, 1210 bis 1211, 1957.)

Die Messung der Abhängigkeit der Scherung von der Viskosität gestattet die Berechnung des Molekulargewichtes, woraus sich eine bequeme Möglichkeit zur Absolutbestimmung der Partikelgewichte von linearen verknäuelten Hochpolymeren ergibt. Diese neue Methode wurde an einer Reihe von Polystyrol- und Polymethacrylatpräparaten in verschiedenen Lösungsmitteln und unterschiedlichen Temperaturen und Konzentrationen mit befriedigenden Ergebnissen getestet. Darüber hinaus bewährte sie sich auch als Indikationsmethode zur Feststellung von Kettenverzweigungen in den Substanzen. M.G.-Bestimmungen lassen sich damit durch Hilfskräfte in etwa einer Stunde durchführen. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Hopkins, M. R. (Dept of Phys., Univ., Coll. of Swansea, England). **Viskoses Fließen zwischen rotierenden Zylindern und die Bewegung eines Blattes zwischen diesen.** (Brit. J. Appl. Phys. **8**, 442–444, 1957.)

Die Bewegung aus einer Flüssigkeit auftauchenden Folie und deren Weg zwischen zwei rotierenden Zylindern werden betrachtet. Für die Dicke der auf der Folie verbleibenden Flüssigkeitsschicht wird aus der Viskosität der Flüssigkeit, der Größe der Rotatoren, der Bewegungsgeschwindigkeit der Folie während ihres Passierens und der Stärke der Kraft, mit der sie aneinander gedrückt werden, ein Ausdruck theoretisch abgeleitet.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Bradley, D. E. (Assoc. Electrical Inds. Ltd., Aldermaston, Berks., England). **Einige Kohlenstoffabdrucksverfahren für die Elektronenmikroskopie kleiner Präparate und Fasern.** (Brit. J. Appl. Phys. **8**, 150–154, 1957.)

Die bei der Herstellung von Abdrucken von Fasern und anderen kleinen Präparaten auftretenden Schwierigkeiten werden diskutiert und drei Kohlenstoffabdruckverfahren beschrieben. Eines davon eignet sich speziell für Fasern, das zweite für schwierig zu behandelnde kleine Präparate zwischen 0,5 und 2,0 mm Größe, während man das dritte zweckmäßig bei biologischen Präparaten, wie z. B. Bakterien, anwendet. Für alle drei Verfahren werden eine Reihe von Anwendungsbeispielen angegeben. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Hall, D. M. (Dominion Phys. Lab., Lower Hutt, Neuseeland). **Die Herstellung von Kopien roher poröser Oberflächen zur Verwendung im Elektronenmikroskop.** (Brit. J. Appl. Phys. **8**, 295–296, 1957.)

Ein zweistufiger Kollodium/Kohlenstoff-Abdruck-Prozeß zur Gewinnung von Kopien von rohen porösen Oberflächen, wie z. B. einem gebrochenen Zahn, wird beschrieben. Dabei weicht man die Präparate zunächst in Wasser ein und trocknet sie anschließend sehr langsam. So erzielt man eine „Wasserschranke" unmittelbar unter der Oberfläche, die ein zu tiefes Eindringen des Kollodiums in die Poren verhindert und das Abstreifen der Kopien ermöglicht. Verwendet man eine Amylazetat/Wasser-Grenzschicht zum Wegtragen der Kohlenstoff-Kopie, während sich die primäre aus Kollodium auflöst, so wird erstere im Gegensatz zu den sonst üblichen Verfahren kaum beschädigt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Thomas, T. S. E. (Vickers Group Res. Establishment, Weybridge, England). **Ein Verfahren zur Messung der thermischen Konstanten von körnigem Material.** (Brit. J. Appl. Phys. **8**, 403–405, 1957.)

Die thermischen Konstanten von körnigem Material lassen sich über die Temperaturunterschiede zwischen Zentrum und Oberfläche eines Metallzylinders, der dieses Material enthält, bestimmen. Die Zylinderwand wird über eine Widerstandsschaltung konstant beheizt und die Wärmestrahlung nach außen durch eine auf die gleiche Temperatur gebrachte Abschirmung verhindert.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Agar, A. W. (Aeon Labs., Beech Hill, Englefield Green, Egham, Surrey, England). **Über die bei Aufnahmen mit hoher Auflösung beim Elektronenmikroskop notwendige Helle des Schirmes.** (Brit. J. Appl. Phys. **8**, 410–411, 1957.)

Zur Ermittlung des Zusammenhanges zwischen Schirmhelle und der regulär erzielbaren Auflösung wurde die photometrisch ermittelte Schirmhelle gegen die Breite des kleinsten sichtbaren *Fresnel*-Streifens aufgetragen. Es ergab sich die Existenz einer optimalen Streifenbreite, bei der die verwendete Helle am wirtschaftlichsten ist. Es ließ sich zeigen, daß man bei einer gewünschten Auflösung diese nur dann erreichen kann, wenn die Helligkeit einen bestimmten Wert überschreitet.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Winogradoff, N. N. u. *D. C. Bisset* (Bexford Ltd., Brantham, Essex, England). **Ein photoelektrisches Instrument zur Messung der molekularen Orientierung in Filmen aus Hochpolymeren.** (J. Polymer Sci. **26**, 187–198, 1957.)

Beschreibung eines einfachen kontinuierlich registrierenden Instrumentes zur Messung von Verzögerungen bis herab zur Größenordnung 10^{-8} cm. Hiermit wird photoelektrisch die Intensität des durch zwei gekreuzte verdrehbare Polaroide übertragenen Lichtes gemessen, wenn ein Film aus orientierten Hochpolymeren, der optische Anisotropie aufweist, zwischen sie gebracht wird. Diese Intensität ist eine Funktion der Doppelbrechung der Probe, da das Licht in drei aufeinander senkrecht stehenden Richtungen schwingt. Aus letzterer lassen sich eine Reihe physikalischer Eigenschaften ermitteln. Die Apparatur wurde verwandt zur Untersuchung des Einflusses von Sorptions-, Desorptions-, Härtungs- und Streckvorgängen auf die Molekularkonfiguration. Einige Anwendungsbeispiele werden diskutiert.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Osawa, Y. (Res. Inst. of Tuberculosis, Japan Anti-Tuberculosis Assoc., Tokyo, Japan). **Konische Papierchromatographie.** (Nature **180**, 705, 1957.)

Der Verfasser schlägt vor, anstelle von einfachen Blättern oder Papierzylindern Kegel aus Filtrierpapier bei chromatographischen Analysen zu verwenden und die Analysenlösung längs einer Startlinie parallel zum Kegelboden aufzutragen. Den

Kegel stellt man in eine Petrischale mit Lösungsmittel und führt die Kombination in einen verschließbaren Glaszylinder ein. Auf diese Weise benötigt man wesentlich weniger Filtrierpapier und weniger Lösungsmittel als bei den gebräuchlichen Methoden; dazu kommt, daß die Zonen konzentrierter sind als die Ausgangslösung, was die Methode auch für präparative Zwecke vorteilhaft erscheinen läßt. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Dose, K. (Max-Planck-Institut für Biophysik, Frankfurt a. M.). **Die Anwendung der Hochspannungspherographie bei der quantitativen Totalanalyse von Proteinhydrolysaten.** (Biochem. Z. **329**, 416–420, 1957.)

Beschreibung einer wesentlich verbesserten Methode zur quantitativen Aminosäuren-Totalanalyse von Proteinhydrolysaten in drei Trennungsschritten unter überwiegender Anwendung der Hochspannungspherographie.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Schulken, R. M. jr. u. *M. L. Sparks* (Res. Labs., Tennessee Eastman Comp., Div. of Eastman Kodak Co., Kingsport, Tenn., USA.). **Ein Viskosimeter für Schnellbestimmungen verdünnter Lösungen bei erhöhten Temperaturen.** (J. Polymer Sci. **26**, 227–230, 1957.)

Ein Viskosimeter wurde entwickelt, das sich für Messungen an polymeren Lösungen bei höheren Temperaturen eignet. Die Ausfließzeit läßt sich hiermit auf $\pm$ 0,05 sec bestimmen. Mit diesem Instrument wurde durch eine Hilfskraft die Viskosität von über hundert Proben innerhalb von 8 Stunden bestimmt und berechnet, wobei drei Messungen pro Probe durchgeführt wurden.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Greiner, H. (Fachschule für technische Glasverarbeitung, Ilmenau). **Der Einfluß der Benetzung auf die Meßgenauigkeit bei Meßgeräten aus Glas in Abhängigkeit von der Form und Auslaufzeit bei Benetzung durch Schwefelsäure-Wassermischungen und Wasser.** (Silikattechnik **8**, 51–53, 1957.)

Es wird die Benetzung von Volumenmeßgeräten (Büretten, Pipetten) in Abhängigkeit von Größe, Form und Auslaufzeit bestimmt. Man unterscheidet zwischen Gesamtbenetzung (GB in μl) und spezifischer Benetzung (δ in cm^{-2} μl). $GB = V_{Hg} + MK - (V_{Fl} - Rs)$ [μl], wobei V_{Fl} und V_{Hg} die durch Wägung ermittelten Volumina der zu untersuchenden Flüssigkeit (z. B. H_2O, H_2SO_4/H_2O) bzw. Quecksilber sind. Rs ist der Flüssigkeitsrest in der Auslaufspitze des Meßgerätes. MK ist die bisher nicht genau bekannte Meniskuskorrektur. δ berechnet sich zu $= GB/M$ [μl/cm²], wobei M die innere Mantelfläche ist. Die Berechnung von M ist wegen ihrer Ungleichmäßigkeit bei Glasgeräten schwieriger als bei Metallgeräten, und man muß mit Schwankungen bis zu 4% rechnen. Größe der Oberfläche und Form des Gefäßes sind ohne Einfluß auf die Benetzung. Es werden Zahlenangaben für GB und δ gemacht für Vollpipetten mit Wasser bzw. H_2SO_4/H_2O bei verschiedenen Auslaufzeiten.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

McDonald, H. J. und *L. V. McKendell* (The Graduate School and Stritch School of Med., Loyola Univ., Chicago/Ill.). **Zwei-dimensionale Chromatographie auf rotierendem Papiertisch.** (Naturwiss. **44**, 617, 1957.)

Die frühere Trennungstechnik (ebend. **44**, 9) wird auf zweidimensionale Chromatogramme ausgedehnt. Die wäßrige Lösung enthält 2% Bromphenolblau, 2½% Methylorange und 3% Methylrot, veronalgepuffert p_H 8,7, Rotationsgeschwindigkeit 600 r.p.m., Entfernung der Farbmischung vom Mittelpunkt 7 cm, Entwicklung nach 7 Min.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

b) Analyse

Gebelein, H. (Bamberg). **Beiträge zum Problem der Kornverteilungen.** (Chem. Ing. Techn. **28**, 773 bis 782, 1956.)

Gegenüber den mittels Siebanalyse gewonnenen Rückstandskurven, die nach *Rosin-Rammler-Sperling-Bennet* bilogarithmisch (log der Rückstände und log der Korndurchmesser) im sog. RRS-Körnungsnetz dargestellt werden, erweist sich die Darstellung in logarithmischer Normalverteilung mittels des logarithmischen Wahrscheinlichkeitspapieres als überlegen. Beide werden theoretisch miteinander verglichen, und es ergibt sich, daß viele Mahlgüter sich in einem weiten Meßbereich so verhalten, wie es die RRS-Formel angibt, weshalb gegen einen verständigen Gebrauch des RRS-Netzes in der Praxis nichts einzuwenden ist. Wertvolle Dienste leisten die log. Normalverteilungen auch durch intervallweise Anwendung bei der Umrechnung zwischen den Verteilungen der Körnerzahl, der Gewichts- und Oberflächenanteile.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Al-Khalidi, U., G. Abu-Haydar, F. Chernigoy u. *S. E. Kerr* (Dept. of Biol. Chem., Amer. Univ. of Beirut, Beirut, Libanon). **Eine Titrationsmethode zur Molekulargewichtsbestimmung bei kleinen Polynukleotiden.** (J. Biol. Chem. **228**, 487–493, 1957.)

Eine Methode zur Bestimmung der gesamten titrierbaren Phosphorylgruppen der Ribonukleinsäure (RNS) wurde entwickelt. Zur Berechnung der Anzahl der Nukleotide pro RNS-Molekül wurde eine entsprechende Gleichung abgeleitet, die von der molaren Konzentration der gesamten titrierbaren Phosphorylgruppen und vom Gesamtphosphat ausgeht. Die Molekulargewichte der verschiedenen teilweise abgebauten RNS-Proben wurden bestimmt, wobei diese zwischen 7 und 16 Nukleotide pro Molekül ergeben.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Modreanu, F., S. Fisel und *A. Carpov* (Inst. de Chimie al Academiei, Jassy/Rumänien). **Eine neue Methode zur papierchromatographischen Trennung von Barium, Strontium, Calcium und Magnesium.** (Naturwiss. **44**, 615, 1957.)

Die Papierstreifen Whatman No. 1 werden ohne Trocknen sofort 6–7 Std. in den Tank gebracht, in den 1 Tg. zuvor das Gemisch aus Äthylalkohol/Wasser/Propionsäure/Ammoniumhydroxyd 100:10:5:5 eingefüllt war. Nach Trocknen bei 60° bis zum Schwinden des Geruches der Propionsäure erfolgt der Nachweis der Erdalkalien mit verschiedenen Indikatoren. Bei 20° betragen die R_f-Werte: Ba 0,23, Sr 0,56, Ca 0,82, Mg 0,93.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Müller, K. (Wernerwerk für Meßtechnik der Siemens & Halske A.G.). **Regelbare magnetostatische Linsensysteme für Elektronenmikroskope.** (Z. wiss. Mikrosk. **63**, 303–328, 1957.)

Durch Untersuchung möglicher Linsenanordnungen und Verfahren zur Regelung der Brennweite wird die für Hochleistungsgeräte erforder-

liche starke Linsenerregung zu realisieren gesucht und die Möglichkeit einfacherer Regelung magnetostatischer Linsenfelder geprüft. Dabei ergibt sich eine Methode zur Beurteilung von Linsenanordnungen nach Sondenmessungen. Den zweiten Teil bilden elektronenoptische Untersuchungen von Linsensystemen nach der Drei- und der Vierlinsenoptik. Es wird gezeigt, wie *magnetostatische* Linsenanordnungen guten *elektromagnetischen* Systemen in Auflösung, Maximalwert des Abbildungsmaßstabes und Weite des Regelbereiches des letzteren heute durchaus ebenbürtig sein können.
H. H. Pfeiffer (Bremen)

Liese, W. und *K. H. Meyer-Uhlenried* (Forstbotan. Institut. d. Univ. Freiburg i. Br.). **Zur quantitativen Bestimmung der verschiedenen Zellarten im Holz.** (Z. wiss. Mikrosk. **63**, 269–275, 1957.)

Nach dem Prinzip der planimetrischen Materialanalyse mittels Integrationstisches und zusätzlicher Begrenzung durch eine Meßlinie auf einem gradierten Drehtisch wird die meßtechnische und rechnerische Durchführung der genannten Versuche dargelegt. *H. H. Pfeiffer* (Bremen)

Pohloudek-Fabini, R. und *Th. Beyrich* (Pharm.-chem. Institut. d. Univ. Greifswald). **Beitrag zur Papierchromatographie von Alkoholen als Xanthogenate.** (Naturwiss. **44**, 512–513, 1957.)

Die Xanthogenate werden dargestellt, indem die Alkohollösungen mit 60% KOH und CS_2 versetzt und später Wasser und Pentan oder Tetrachlorkohlenstoff zugesetzt werden. Zur Trennung im Chromatogramm wird das Papier mit Phosphatpuffer p_H 12 imprägniert und als Verteilungsmittel wassergesättigtes Butanol benutzt. Die Identifizierung erfolgt durch Betrachten im UV oder Besprühen mit 1% Ammoniummolybdat (Zusatz 2% H_2SO_4). *H. H. Pfeiffer* (Bremen)

Hörhammer, L., H. Wagner und *W. Leeb* (Institut. f. pharmazeut. Arzneimittellehre d. Univ. München). **Chromatographie von Flavonen an Polyamid.** (Naturwiss. **44**, 513, 1957.)

Wie bei Trennung von Phenolen werden in der Säulenchromatographie die bisher benutzten Mittel (Zellulose, Magnesol, Kieselgur usw.) ersetzt durch Polyamid; empfohlen wird Perlonpulver und als Eluierungsmittel Methanol.
H. H. Pfeiffer (Bremen)

Braun, H. und *M. Büchner* (Chem. Labor. d. I. Medizin. Klinik d. Stadtkrankenhauses Dresden-Friedrichstadt). **Hochspannungselektropherogramme bei verschiedenen Erkrankungen.** (Naturwiss. **44**, 522–523, 1957.)

Mit Schleicher & Schüll 2043b, *Heilmeyer*-Puffer (Klin. Wschr. **1954**, 831) und 50 V/cm, 4 mA/cm Breite in 45 Min. Laufzeit werden verglichen Fraktionen von Silikose, Tuberkulose, Rheuma, Carcinom, Pneuma und Normalverhalten. *H. H. Pfeiffer* (Bremen)

Zuber, H., K. Ziegler und *H. Zahn* (Chem. Inst. d. Univ. Heidelberg u. Deutsches Wollforsch. Inst. d. T.H. Aachen). **Methode zur Bestimmung von Cysteinsäure in Keratin durch Hochspannungs-Papierelektrophorese.** (Z. Naturforsch. **12b**, 531 bis 534, 1957.)

Eine Methode zur quantitativen Bestimmung von Cysteinsäure in Proteinen wird beschrieben. Die Abtrennung der Cysteinsäure aus dem Proteinhydrolysat erfolgt dabei durch Hochspannungs-Papierelektrophorese. Dieses analytische Verfahren konnte man erfolgreich zur Bestimmung der sehr geringen Cysteinsäurekonzentration in unbehandelter Wolle sowie zur Bestimmung von zusätzlich durch energiereiche Strahlung im Reaktor gebildeter Cysteinsäure anwenden.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Unrau, A. M. und *F. Smith* (Dept. of Agricult. Biochem., Inst. of Agricult., Univ. of Minnesota, St. Paul I, Minn., USA). **Eine chemische Methode zur Molekulargewichtsbestimmung bei bestimmten Polysacchariden.** (Chem. & Ind. **1957**, 330–331).

Polysaccharide, die wie Amylose und Laminarin eine reduzierbare Gruppe besitzen, lassen sich durch Natriumborhydrid zu den entsprechenden nichtreduzierbaren Polymeren reduzieren, die eine endständige Glycitol-Gruppe tragen. Diese reagiert mit Perjodat und liefert so zwei Äquivalente an Formaldehyd; letztere Substanz läßt sich mit Chromotropsäure kolorimetrisch bestimmen. Damit bietet sich ein Weg zur Bestimmung des durchschnittlichen M.G. solcher Polysaccharide. Einige erfolgreiche Anwendungsbeispiele für dieses neue analytische Verfahren werden beschrieben.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

7. Kunststoffe und Kautschuk

a) Polyplaste

Wycherley, V. (Tube Investments Res. Labs., Hinxton Hall, Cambridge, England). **Die Copolymerenzusammenstellung von Polyester-Harzen.** (Chem. & Ind. **1957**, 431.)

Zur Ermittlung der Copolymerenzusammensetzung von Polyesterharzen wird das System Diäthylfumarat-Styrol als geeignetes Modell betrachtet. Demnach ergeben sich für die meisten handelsüblichen Harze Werte zwischen 1,1 und 1,5 Styroleinheiten im Durchschnitt zwischen den Polyesterketten. Die angegebene Gleichung für die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Copolymerisation läßt sich jedoch nur bei geringem Umsatz anwenden. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Fuller, M. F. (E. I. du Pont de Nemours & Co., Inc., Penns Grove, N. J. USA). **N,N′-Dimethyl-N,N′-dinitrosoterephthalamid, ein „Blasmittel".** (Ind. Eng. Chem. **49**, 722–730, 1957.)

Die beschriebene Verbindung zersetzt sich bei Erwärmung unter Stickstoffentwicklung, sie ist zur Erzeugung von Schaum-PVC gut geeignet, da die Zersetzungsprodukte (Dimethylterephthalat und N_2) geruch- und farblos sind. Mitgeteilt wird die Darstellung der Verbindung aus Dimethylterephthalat, Methylamin, Salpetersäure und Nitrit; es ist eine schwach explosive geruchlose gelbe kristalline Substanz mit geringer Toxizität und guter thermischer Beständigkeit bei 60°C. Die Zersetzungswärme beträgt 234 kcal/Mol. Die Anwendung erfolgt wegen Selbstzersetzung bei Schlag unter Zusatz von Mineralöl. Das Nitrosamid ist zur Herstellung von Schaumstoffen aus vielen Kunststofftypen, speziell aber PVC-Erzeugnissen, geeignet. Die Herstellung verschiedenartiger Produkte unterschiedlicher Härte mit einheitlicher Zellengröße wird ausführlich beschrieben. Die Expansion kann sowohl unter Druck, als auch bei Atmosphärendruck ausgeführt werden, letzteres

führt zu Schaumstoffen mit offenen Zellen. Eine Expansion von vulkanisierten Elastomeren ist ebenfalls möglich. – Zahlreiche Abbildungen veranschaulichen die Ergebnisse.

W. Krull (Berlin-Dahlem)

Fuller, M. F. (E. I. du Pont de Nemours & Co., Inc., Penns Grove, N.J., USA). **N,N′-Dimethyl-N,N′-dinitrosoterephthalamid, ein „Blasmittel".** (Ind. Eng. Chem. **49**, 730–736, 1957.)

Die Herstellung von PVC-Schaum mit N,N′-Dimethyl-N,N′-dinitrosoterephthalamid bei Atmosphärendruck wird beschrieben; speziell handelt es sich um die kontinuierliche oder diskontinuierliche Fabrikation von Platten unterschiedlicher Stärke, um die Herstellung diverser Formteile und um Fabrikate, die an feste Unterlagen aus z. B. Vinylpolymeren gebunden sind. – Der Einfluß von Weichmachern, Stabilisatoren und anderen Spezialzusätzen wird eingehend diskutiert.

W. Krull (Berlin-Dahlem)

Wall, L. A. und *D. W. Brown* (National Bureau of Standards, Washington 25, D.C., USA). **γ-Bestrahlung von Polymethylmethacrylat und Polystyrol.** (J. Phys. Chem. **61**, 129–136, 1957.)

Bei einer gegebenen Strahlungsdosierung läßt sich die Zahl der Spaltungen der Polymethylmethacrylatmoleküle verringern, wenn die Bestrahlung in Gegenwart von Luft oder geringen Mengen Benzol ausgeführt wird oder wenn man die Temperatur auf —196° senkt. Bei der Bestrahlung in Luft bilden sich vermutlich labile Peroxyde, welche zerfallen und weitere Spaltungen verursachen; die Zersetzung dieser Verbindungen kann durch Spuren von Butylkatechol, Hydrochinon und Dimethylalanin beschleunigt werden. – Die durch γ-Bestrahlung verursachte Vernetzung von Polystyrol kann ebenfalls herabgesetzt werden, wenn die Temperatur auf —196° vermindert wird. Bei der Bestrahlung von teilweise deuteriertem Polystyrol wird eine gewisse Beziehung zwischen Vernetzungsbildung und Art der Deuterierung festgestellt; daraus folgt, daß der Phenylring an der Vernetzung beteiligt ist. Hierfür spricht auch die Tatsache, daß die Zahl der Vernetzungen größer ist als die Zahl der freiwerdenden H-Atome. Ein Vergleich mit deuteriertem Polyäthylen zeigt das unterschiedliche Verhalten beider Polymeren bei der γ-Bestrahlung. *W. Krull* (Berlin-Dahlem)

Dole, M. und *W. H. Howard* (Chemical Laboratory of Northwestern University, Evanston, Illinois, USA). **Schmelzverhalten von bestrahltem Polyäthylen.** (J. Phys. Chem. **61**, 137–139, 1957.)

Die spez. Wärme von zwei Polyäthylenproben, die mit einer Dosis von 50 bzw. 356 megareps γ-Strahlen bestrahlt wurden, wird im Bereich von —20 bis +140°C gemessen. Die mit 50 megarep bestrahlte Probe zeigt eine leichte Schmelzpunktserniedrigung um 1,5°; im übrigen ist die spezifische Wärme in jeder Hinsicht identisch mit der von unbestrahltem Polyäthylen. Im Falle des hochbestrahlten Polyäthylens nimmt die Kristallinität um 5,7% ab, während eine Schmelzpunktserniedrigung nicht beobachtet wurde. Der G-Wert für die Wasserstoffentwicklung wurde zu 3,75 bestimmt.

W. Krull (Berlin-Dahlem)

Sobolev, I., J. A. Meyer, V. Stannett und *M. Swarc* (Dept. of Chemistry State University of New York College of Forestry, Syracuse 10, N.Y.). **Permeation, Diffusion und Löslichkeit von Methylbromid und Isobutylen in Polyäthylen.** (Ind. Eng. Chem. **49**, 441–444, 1957.)

Die Isobaren der Temperaturabhängigkeit der Permeationskonstanten weichen oberhalb eines Druckes von 100 mmHg beträchtlich vom linearen Verlauf ab und zeigen ein Minimum, das sich mit zunehmendem Druck zu höheren Temperaturen verschiebt. Diese Erscheinung wird sowohl bei Methylbromid als auch bei Isobutylen beobachtet. Trägt man den Logarithmus der Permeation gegen den relativen Dampfdruck $p_r = p/p_0$ (p_0 = Sättigungsdampfdruck) auf und extrapoliert auf $p_r = 0$, so erhält man die Grenzpermeation, deren Logarithmus der absoluten Temperatur umgekehrt proportional ist. Die daraus berechneten Aktivierungsenergien betragen 7,5 kcal für Methylbromid und 11,5 kcal für Isobutylen. – Unabhängig davon werden Diffusionskonstante und Löslichkeitskoeffizient bestimmt; die Beziehung dieser Größen zur Permeation wird erörtert. Die Ergebnisse werden eingehend diskutiert. wobei insbesondere auf die Bedeutung der kristallinen Bereiche im Polyäthylen für die Permeation hingewiesen wird.

W. Krull (Berlin-Dahlem)

Polmanteer, K. E. und *R. J. Koch* (Silastic Research Laboratory, Dow Corning Corp., Midland, Mich., USA). **Schwefelvulkanisation von Vinylsubstituierten Polysiloxanen.** (Ind. Eng. Chem. **49**, 49–54, 1957.)

Ein Polysiloxan, das nur Alkyl-Seitengruppen hat, ist zwar mit gewissen Peroxyden vulkanisierbar, aber nicht mit Schwefel. Werden die Methyl-, Äthyl- oder Propyl-Seitengruppen teilweise durch olefinische Gruppen ersetzt, so kann das Polysiloxan mit Schwefel vulkanisiert werden. Die Vulkanisationsgeschwindigkeit steigt mit zunehmendem Vinylgruppengehalt. Es werden verschiedene Vulkanisationsmischungen mitgeteilt und diskutiert; speziell handelt es sich dabei um Vulkanisationsgemische aus starken organischen Basen, Diphenylguanidin, Thiuramdisulfid, Magnesiumoxyd, zweiwertigen Metall-dithiocarbaminaten, Thiazolen und schwachen organischen Basen (Anilin). Der Einfluß der einzelnen Komponenten wird besprochen. – Für die Vulkanisationsgeschwindigkeit werden Temperaturkoeffizienten von 2,54 bis 1,85 pro 10°C angegeben, und die Aktivierungsenergie beträgt 31,5 bis 20,3 kcal pro Mol. Beide Werte sind vom Beschleunigergehalt abhängig; sie stimmen mit den entsprechenden Werten der Schwefel-Vulkanisation von organischen Polymeren gut überein. *W. Krull* (Berlin-Dahlem)

Petropoulos, J. C., L. E. Cadwell und *W. F. Hart* (American Cyanamid Co., Stamford, Conn., USA.). **Acrylnitril in styrolhaltigen Alkydharzen.** (Ind. Eng. Chem. **49**, 379–381, 1957.)

Styrolhaltige Alkydharze werden als Oberflächen-Anstrichlacke benutzt; sie zeichnen sich durch hohen Glanz, große Zähigkeit und schnelles Trocknen aus, haben aber eine geringe Widerstandsfähigkeit gegen Öle und Fette. Ersetzt man einen Teil des Styrols bei der Polymerisation durch Acrylnitril, so kann man die Eigenschaften erheblich verbessern; insbesondere haben diese Harze eine ausgezeichnete Beständigkeit gegen Fette, Öle und Kohlenwasserstoff-Lösungsmittel. Ferner werden durch den Zusatz von Acrylnitril die Trocknungsgeschwindigkeit und die Härte erhöht. – Die Charakteristiken und Zusammensetzungen der untersuchten Polymeren sind angegeben. Aus der

Diskussion folgt, daß durch Zusatz von Acrylnitril die Reaktion zwischen den wachsenden Polymerketten und dem Alkydharz beschleunigt wird.
W. Krull (Berlin-Dahlem)

Hanna, R. J. (Carbide and Carbon Chemicals Co., South Charleston, W. Va.). **Die Synthese von chemisch einheitlichen Mischpolymeren.** (Ind. Eng. Chem. **49**, 208–209, 1957.)

Bei der Mischpolymerisation entspricht die Zusammensetzung des Monomerengemisches im allgemeinen nicht der Zusammensetzung des entstehenden Mischpolymerisates, denn die Monomeren unterscheiden sich in ihrer Reaktionsfähigkeit; die Zusammensetzung des Monomerengemisches und damit auch die des Mischpolymerisates ändert sich kontinuierlich während der Polymerisation. Die in der vorliegenden Arbeit entwickelte Methode gestattet eine schnelle Berechnung der Veränderung des Konzentrationsverhältnisses beider Monomeren. Durch kontinuierliche Zugabe der berechneten Menge des schneller reagierenden Monomeren kann das Konzentrationsverhältnis konstant gehalten werden, was zu einheitlichen Mischpolymeren führt. *W. Krull* (Berlin-Dahlem)

Gruntfest, I. J., E. M. Young u. *W. Kooch* (Res. Dept., Rohm & Haas Co., Philadelphia 37, Pa., USA). **Mechanisches Verhalten von Kunststoffen.** (J. Appl. Phys. **28**, 1106–1111, 1957.)

Die Anwendbarkeit von *Nuttings* Gleichung auf das mechanische Verhalten einiger stark mit Weichmachern versetzten Polyvinylchloridpräparate, die bereits früher von *Dyson* (J. Polymer Sci. **7**, 147, 1951) festgestellt wurde, wurde nunmehr durch Messung der Längenänderungen unter dem Einfluß einer Kraft bei konstanter Spannungsgeschwindigkeit erneut nachgewiesen. Somit bieten sich neue Kriterien für die Beurteilung von mit Weichmachern versetztem Polyvinylchlorid.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Logie, D. (Imperial Chem. Ind. Ltd., General Chemicals Div., Res. Dept., Widnes Lab., Widnes, England). **Ein neues analytisches Trennungsverfahren unter Verwendung von Ionenaustauschermembranen.** (Chem. & Ind. **1957**, 225–227.)

Ein neues analytisches Trennverfahren zur Isolierung von Spurenelementen wurde entwickelt, wobei letztere auf elektrolytischem Wege angereichert werden. Dies erfolgt in einer Zelle, deren Elektrodenräume durch eine Ionenaustauschermembran getrennt sind, durch die die Hauptkomponente irreversibel dringt, während die als Gegenionen vorliegenden Ionen der Spurenelemente im zweiten Elektrodenraum zurückgehalten werden, wo man sie leicht isolieren und bestimmen kann. Die Anwendung der Methode auf die Bestimmung von Bor und metallischem Natrium wird beschrieben. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

b) Elastomere

Fletcher, W. P. u. *A. N. Gent* (The British Rubber Producer's Res. Assoc., Welwyn Garden City, Herts., England). **Dynamische Schereigenschaften von einigen gummiartigen Substanzen.** (Brit. J. Appl. Phys. **8**, 194–201, 1957.)

Beschreibungen von Messungen der dynamischen Schereigenschaften einer Reihe von gummiartigen Substanzen, vulkanisierten und unvulkanisierten, über einen weiten Frequenz- und Temperaturbereich. Dabei war die Untersuchung in erster Linie auf den Übergang vom gummiartigen in den glasartigen Zustand ausgerichtet. Die relativen Werte für die reelle Komponente des komplexen Schermoduls, sowie der Quotient zwischen imaginärem und reellem Anteil werden angegeben, wodurch die Berechnung des Verhaltens dieser Substanzen unter variierten Frequenz- und Temperaturbedingungen möglich wird.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Morris, R. E. und *P. T. Wagner* (Mare Island Naval Shipyard, Vallejo, Calif., USA). **Die Quellung von Nitril-Kautschuk im Isooktan-Toluol-Gemischen.** (Ind. Eng. Chem. **49**, 445–448, 1957.)

Die Verteilung der Lösungsmittelkomponenten zwischen Lösungsmittelphase und Kautschuk wird untersucht. Dabei ergibt sich, daß vom Nitril-Kautschuk bevorzugt Toluol aus dem Toluol-Isooktan-Gemisch absorbiert wird, und zwar um so mehr, je mehr Acrylnitril im Kautschuk enthalten ist. Die Gesamtmenge des absorbierten Lösungsmittels steigt mit zunehmendem Toluolgehalt des Lösungsmittelgemisches, und sie nimmt bei gegebenem Mischungsverhältnis mit zunehmendem Gehalt des Kautschuks an Acrylnitril ab. Der Isooktangehalt des gequollenen Kautschuks erreicht sein Maximum im Gleichgewicht mit einer Isooktan-Toluol-Mischung eher als mit reinem Isooktan.
W. Krull (Berlin-Dahlem)

Bateman, L. C. (British Rubber Producer's Research Association, Welwyn Garden City, Herts, England). **Neue Polymere aus Naturkautschuk.** (Ind. Eng. Chem. **49**, 704–711, 1957.)

Die Herstellung von *Graft*-Polymeren aus Naturkautschuk und seinen Homologen in Lösung und Emulsion wird beschrieben. Es wird gezeigt, daß Polyisoprene als Kettenüberträger wirken und somit Anlaß zur Bildung von *Graft*-Polymeren geben können; ganz allgemein können isoprenoide Strukturen in dieser Weise reagieren. Die Bildung von *Graft*-Polymeren durch Lösungspolymerisation von Methylmethacrylat in Kautschuk, Guttapercha und Chiclegutta wird eingehend studiert, und die Konstitution sowie die Eigenschaften der entstehenden Polymeren werden untersucht. Desgleichen wird die Polymerisation von Methylmethacrylat im Kautschuk-Latex studiert; die technologischen Eigenschaften derartiger Produkte werden angegeben. Auch die Polymerisation im festen Kautschuk wird behandelt: Beim Kneten erfolgt ein mechanischer Kettenabbau; die gebildeten freien Radikale können kombinieren, sofern keine Radikalakzeptoren, wie z. B. Sauerstoff, zugegen sind, sie können aber auch als Initiatoren für eine neue Polymerisation wirken, wenn z. B. Vinylmonomere zugegen sind. Technologie und Chemie dieser Produkte wird beschrieben.
W. Krull (Berlin-Dahlem)

Canterino, P. J. (Research Division, Phillips Petroleum Ca., Bartlesville, Okla., USA). **Chlorierung von emulsionspolymerisiertem Polybutadien-Kautschuk.** (Ind. Eng. Chem. **49**, 712–717, 1957.)

Es werden die Unterschiede bei der Chlorierung von natürlichem und synthetischem Kautschuk diskutiert. Während natürlicher Kautschuk in Tetrachlorkohlenstoff ohne Schwierigkeiten chloriert werden kann, erfolgt bei synthetischem Kautschuk irreversible Fällung. Wird die Chlorierung von emulsionspolymerisiertem Polybutadien dagegen

in Gegenwart von PCl_3 oder PCl_5 vorgenommen, so resultiert ein lösliches und unvernetztes Produkt. Der Reaktionsmechanismus wird diskutiert, und es wird gefolgert, daß eine polare Verbindung bzw. ein polares Lösungsmittel anwesend sein muß, damit ein unvernetztes chloriertes Polymeres entsteht. Das spricht für den ionischen Charakter der Chlorierungsreaktion. – Chloriertes Polybutadien hat bessere Zug-Dehnungseigenschaften und eine bessere Säure- und Alkalibeständigkeit als chlorierter Naturkautschuk.

W. Krull (Berlin-Dahlem)

Kraus, G.-Bartelsville, Oklahoma, und *J. F. Svetlik*-Akron, Ohio. **Elektrische Leitfähigkeit von rußverstärkten Elastomeren.** (J. of Electrochem. Soc. **103**, 337, 1956.) (5 S.)

Die elektrische Leitfähigkeit von rußverstärkten Elastomeren bei fester Belastung ist eine Funktion der Teilchengröße und des Aggregationszustandes des Rußes, seines Widerstandes und der Fähigkeit, gewisse ionische Verunreinigungungen zu absorbieren. Diese Faktoren variieren sehr in ihrem relativen Verhältnis und hängen von der Konzentration des Füllmaterials ab. Der Mechanismus der Leitung beruht primär auf der Bildung von Rußketten. Experimente lassen die Existenz einer kleinen Anzahl von Stromwegen hoher Leitfähigkeit vermuten, die aus ziemlich großen Rußaggregaten bestehen und sich in Berührung mit einem feinen Netzwerk von Rußketten befinden, welche aus fein verteiltem Ruß bestehen. Diese Anschauungen werden belegt durch Messung der elektrischen Leitfähigkeit von verschiedenen Kautschuksorten, denen neun Rußsorten beigemischt waren.

F. Peters (Hagen/W.)

Mendelson, R. A. (Case Inst. of Technol., USA). **Untersuchung des elektronischen Effektes in Latex von synthetischem Gummi.** (Diss. Abstr. **17**, 1478, 1957; Publ. Nr. 21.658, Dissertation 1956, 87 S.)

Bei einer verdünnten Latex von synthetischem Gummi wurde der Einfluß der Ladung der Gummipartikel auf die Viskosität des Systemes bei 30° untersucht, wobei die Konzentration an Gummi und der Seifengehalt, beide bei An- und Abwesenheit von Elektrolytzusatz, als Variablen dienten. Es ergab sich die Möglichkeit, die Abhängigkeit der Viskosität vom Gummianteil bei jedem möglichen Seifengehalt durch eine modifizierte *Eilers*-Gleichung auszudrücken. Aus den Parametern dieser Gleichung gelang die Berechnung der beiden ersten Koeffizienten einer Potenzreihe, die die spezifische Viskosität als Funktion der Konzentration ausdrückt. Die Abhängigkeit dieser Koeffizienten von den einzelnen Versuchsvariablen wird diskutiert. So nahm der erste Koeffizient bei Seifengehalten, die nicht zur Oberflächensättigung ausreichten, mit steigendem Seifenanteil ab und näherte sich dem theoretischen Grenzwert nach *Einstein* in Höhe von 2,5, wenn die Seifenkonzentration nahezu den Oberflächensättigungswert erreichte. Dieses Verhalten verträgt sich (bei endlichen Konzentrationen) mit der Annahme eines elektrokinetischen Potentiales, das bei solchen Abständen von der Teilchenoberfläche auftritt, die größer als 1 Å sind.

In Übereinstimmung mit der vorherrschenden Theorie nahm der Grenzwert der Viskositätszahl mit steigendem Elektrolytzusatz ab. Auch der zweite Koeffizient verhielt sich ähnlich. Jedoch fiel bei sehr hohen Elektrolytkonzentrationen der Grenzwert der Viskositätszahlen unter den erwarteten Grenzwert von 2,5. Letzterer Effekt wird auf die Reduktion des hydrodynamischen Volumens zurückgeführt, das von einem adsorbierten Film aus Seife bei hohen Elektrolytkonzentrationen aufgenommen wird. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

8. Textilien und Faserstoffe

a) Natürliche Faserstoffe

Farnworth, A. J. (Wool Textile Research Laboratory, Commonwealth Scientific and Industrial Research Organization, Geelong, Australien). **Ein Wasserstoffbrücken-Mechanismus bei der Thermofixierung von Wollfasern.** (Text. Tes. J. **27**, 632–640, 1957.)

Wollfasern, deren Cystinbindungen irreversibel aufgespalten sind, lassen sich ebenso wie unbehandelte Wollfasern thermofixieren (mittels heißen Wassers oder mittels Dampf). Die Thermofixierung kann mit Hilfe von Reduktionsmitteln beschleunigt werden; bei gleichzeitiger Anwendung von Harnstoff (als einem gegenüber Wasserstoffbrücken wirksamen Agens) und von Reduktionsmitteln läßt sich die Thermofixierung bereits bei wesentlich niedrigeren Temperaturen erreichen. Es wird daher der Schluß gezogen, daß im Anschluß an die Aufspaltung von Cystinbindungen eine Spaltung und Neubildung von Wasserstoffbrücken stattfindet.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Moore, J. E. u. *R. A. O'Connell* (West. Utilization Research and Development Div., Acricultural Res. Service, U.S. Dept. of Agriculture, Albany 10, Cal.). **Eigenschaften mit Diisocyanaten veredelter Wolle.** (Text. Res. J. **27**, 783–787, 1957.)

Durch Vernetzung mittels Diisocyanaten wird nicht nur die Beständigkeit der Wolle gegenüber heißen Säuren oder Alkalien vergrößert, sondern auch Reißfestigkeit und Bruchdehnung erniedrigt. Letzteres tritt bei Anwendung eines Mono-isocyanats nicht ein, jedoch wird auch in diesem Fall die Fähigkeit, saure Wollfarbstoffe aufzunehmen, verringert. *A. Sippel* (Freiburg i. Br.)

Griffith, J. u. *A. E. Alexander* (School of Applied Chemistry, N.S.W. University of Technology, Sydney, Australia). **Die Superkontraktion von Wolle in Lithiumsalzlösungen.** (Text. Res. J. **27**, 755–767, 1957.)

Bei der Untersuchung der Superkontraktion unveredelter und veredelter Wolle in konzentrierten Lithiumbromidlösungen ist Abwesenheit von elementarem Brom erforderlich. Ist Brom in 10^{-5} bis 10^{-4} molarer Lösung vorhanden, so verhält sich reine Wolle anders als solche, die mit oberflächenaktiven Stoffen behandelt worden ist. Aus dem teils reversiblen, teils irreversiblen Verlauf der Superkontraktion wird auf zwei Arten von Wasserstoffbrückenbindungen geschlossen.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Bell, W. A. u. *J. M. Gibson* (Brit. Jute Trade Res. Assoc., Kinnoull Road, Kingsway West, Dundee, England). **Abbau von Zellulosefasern im Kontakt mit rostendem Eisen.** (Nature **180**, 1065, 1957.)

Es werden eine Reihe von Experimenten aufgeführt, die den häufig beobachteten schnellen Verschleiß von Baumwolltextilien beim Tragen innerhalb von Industrieanlagen erklären. Demnach wird durch die Berührung mit Eisen bzw. Rost

der oxydative Abbau der Zellulose gefördert, weil a) beim elektrochemischen Mechanismus der Korrosion von Eisen, das im Kontakt mit einer Neutralsalzlösung steht, lokale Alkalikonzentrationen entstehen und b) Eisenionen aktive Katalysatoren für die Oxydationsreaktion darstellen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Haly, A. R., M. Feughelman u. *J. C. Griffith* (Phys. and Eng. Unit., Wool Text. Res. Labs., Commonwealth Sci. and Ind. Res. Org., The Hermitage, Ryde, New South Wales, Australien). **Superkontraktion von mit ultraviolettem Licht bestrahlter oder jodinierter Wolle.** (Nature **180**, 1064, 1957.)

Erhitzt man Wollfasern nach UV-Bestrahlung in LiBr-Lösungen, so tritt wesentlich schneller als mit den normalen Fasern Superkontraktion ein; außerdem verläuft die Reaktion nur in einer Stufe, während man bei unbestrahlten Fasern im Anschluß an die reversible noch eine irreversible Stufe findet. Da Cystinbrücken offensichtlich für den Eintritt der zweiten Stufe nicht verantwortlich sind, wurden die Versuche nochmals mit Fasern durchgeführt, deren Tyrosingruppen jodiniert waren, wobei die letzte Periode der Kontraktion ziemlich langsam verlief. Man nimmt deshalb an, daß Tyrosin wahrscheinlich an der Bildung stark polarer Bindungen, bzw. Sekundärbrücken, beteiligt ist, die den Eintritt der zweiten Stufe der Superkontraktion gestatten, wenn sie in LiBr-Lösung gespalten werden. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

b) Synthetische Faserstoffe

Scott, R. G. (Text. Fibers Dept., E. J. du Pont de Nemours and Co., Inc., Wilmington, Del., USA). **Struktur der Sphärulite, wie sie sich aus der Elektronenbeugung abgegrenzter Bezirke und Elektronenmikroskopie ergeben.** (J. Appl. Phys. **28**, 1089 bis 1090, 1957.)

Zweidimensionale Sphärulite in dünnen Filmen von 6-6-Nylon wurden durch Elektronenbeugung ausgewählter Bezirke, sowie durch Hell- und Dunkelfeld-Elektronenmikroskopie untersucht. Aus den Elektronenbeugungsdiagrammen ergab sich eine Anordnung der Moleküle in Schichten, wobei die Wasserstoffbindungen in der Filmebene liegen. Eine bevorzugte Orientierungsrichtung war nicht festzustellen. Jedoch konnte man durch Dunkelfeld-Elektronenmikroskopie Wachsen und Verzweigung in diskreten kristallinen Bezirken erkennen. Aus den gewöhnlichen elektronenmikroskopischen Bildern war die Oberflächenmorphologie dieser Struktur zu ersehen. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Reese, E. T., L. Segal und *V. W. Tripp* (Pioneering Research Division, Quartermaster Research and Development Center, Natick, Mass. und Southern Regional Research Laboratory, New Orleans, La.). **Die Auswirkung von Cellulase auf den Polymerisationsgrad von Hydrocellulose.** (Text. Res. J. **27**, 626–632, 1957.)

Während beim enzymatischen Abbau von Zellulose der Polymerisationsgrad erniedrigt und die Alkalilöslichkeit erhöht wird, ändert sich beim enzymatischen Abbau der Hydrozellulosen weder Polymerisationsgrad noch Alkalilöslichkeit oder die elektronenmikroskopische Teilchengröße. Bei beiden Substraten hängt die Abbaugeschwindigkeit von der Teilchengröße ab, d. h. die sinkt, sobald die kleineren Bruchstücke verschwunden sind.

A. Sippel (Freiburg. i. Br.)

12. Gerberei

Vago, G. (Ungarisches Forschungsinstitut f. d. Lederindustrie, Budapest). **Die Nutzbarmachung des Gerbstoffes der Eichengallen.** (Das Leder **8**, 199, bis 200, 1957).

Die Auslaugbrühen der Eichenblattgallen der Eiche Quercus pedunculata neigen bei Einengen unter ihrem natürlichen p_H-Wert von 4,7 sehr stark zur Gelbildung, die zu größeren Schlammansammlungen und Schimmelwachstum führt. Vorhergehendes Abstumpfen auf p_H 7,1–7,5 (Optimum 7,2) führt zu stabilen, konzentrierten Extrakten, die sowohl zur pflanzlichen Gerbung als auch zur Nachgerbung von Chromleder mit Erfolg benutzt werden können. Als Ursache für die Gelbildung wird das Vorhandensein von höhermolekularen Phenolen und Karbonsäuren angesehen, die auf Grund von Nebenvalenzkräften zu gallertigen Aggregaten zusammentreten.

H. v. Portatius (München)

Baumann, E. (Bally Schuhfabriken AG, Schönenwerd, Schweiz). **Moderne Lederprüfung.** (Das Leder **8**, 185–198, 1957.)

Ausgehend von allgemeinen Gesichtspunkten für den so notwendig gewordenen Übergang zu physikal. Lederprüfmethoden werden vor allem dynamische Prüfungen gefordert. Unter diesem Aspekt wird ausführlich theoretisch, methodisch und apparativ auf das Dehnungsverhalten, die Festigkeitseigenschaften, das Dauerbiegeverhalten und die Wasserdichtigkeit von Oberleder eingegangen. Den bisher üblichen statischen Methoden zur Prüfung der Wasserdichtigkeit von Bodenleder wird eine neue dynamische Prüfmethode zur Untersuchung flexibler und imprägnierter Bodenleder gegenübergestellt. Das Prinzip beruht auf dem rhythmischen Anpressen der auf einer Walze angebrachten Probe auf seine standardisierte feuchte Unterlage und gestattet die Wasseraufnahme und die Wasserdurchlässigkeit befriedigend zu bestimmen.

Das anschließende Korreferat von Herrn *E. Demme* sowie die Diskussionsbeiträge vor allem von den Herren *Graßmann, Baumann, Stather, Demme* und *Wolf* befassen sich hauptsächlich mit dem Dehnungsverhalten des Leders und vermitteln ein eindrucksvolles Bild von den vorhandenen Schwierigkeiten, physikal. Prüfmethoden an Stelle der bisher benutzten überwiegend statischen einzuführen. *H. v. Portatius* (München)

14. Keramik, Ton, Zement, Glas, anorganische Farbstoffe

Kuhn, P. und *G. Schimmel* (Battelle-Institut, Frankfurt a. M.). **Elektronenmikroskopische Untersuchungen von Glasfäden.** (Glastechn. Ber. **30**, 463 bis 470, 1957.)

Durch Elektronenbestrahlung lassen sich Glasfäden deformieren, wobei extrem dünne Fäden (bei Quarzglas unter 15 Å Durchmesser) entstehen, deren Enden selbst bei 100000facher Vergrößerung auf dem Leuchtschirmbild nicht mehr bestimmbar waren. Die Fadenspitze scheint dabei in ein einzelnes SiO_4-Tetraeder auszulaufen. Die Untersuchung geschieht also unter Ausschluß eines Abdruckverfahrens. Insbesondere bei Selen- und Bleigläsern zeigen sich unter dem Einfluß der Elektronenstrahlen im Hochvakuum Inhomogenitäten, Gasentwicklungen und Phasentrennungen, deren

Verlauf bei Bleiglasfäden genauer verfolgt werden konnte. Frisch ausgezogene Fäden neigen stärker zu Phasentrennungen als ältere, so daß die Alterung wahrscheinlich eine Stabilisierung bewirkt. Je nach Zusammensetzung des Glases äußern sich die Phasentrennungen auf verschiedene Weise: Verdampfende Bestandteile erzeugen Hohlräume und erzeugen im Extremfalle eine schaumige Struktur (Selen-Rubinglas, Kalk-Boro-Silikatglas). Beim Bleiglas akkumuliert eine Komponente im Inneren des Fadens mit offenbar erheblicher Geschwindigkeit, ein Vorgang, den Verf. als „Sammelkristallisation" bezeichnet.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Hinz, W. (Inst. f. angew. Silikatforschung der Deutschen Akad. d. Wissenschaften zu Berlin). **Einige Versuche über Ionenaustausch an Glasoberflächen.** (Silikattechnik 8, 136–139, 1957.)

Die Adsorption von Sr^{89} an Oberflächen von 2 verschiedenen Ca-Na-Silikatgläsern ist abhängig von der Vorbehandlung der Glasoberfläche, in geringerem Maße von der Oberflächenbeschaffenheit (Poliergrad). Die Adsorption wird mittels eines *Geiger-Müller*-Zählers nach Abspülen der Platten mit Wasser bestimmt. Vorbehandlung mit Salzlösungen ergibt eine Zunahme der Adsorption in der Reihenfolge H < Li < Na < K; Mg < Ca < Sr < Al. Mit Chromschwefelsäure gereinigte Glasplatten zeigen geringe, nicht vorbehandelte bzw. leicht eingefettete Platten die höchste Sr^{89}-Adsorption, was jedoch weniger als Adsorption am Glas, als vielmehr an der Fettschicht aufzufassen ist. Mit steigendem p_H der einwirkenden Sr^{89}-Lösung ergibt sich stark zunehmende Adsorption.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Hinz, W. und *P.-O. Kunth* (Inst. f. angew. Silikatforschung der Deutschen Akad. d. Wissensch. zu Berlin). **Über Fällungsprodukte von Magnesiumsalz- und Wasserglaslösungen.** (Silikattechnik 8, 148–156, 1957.)

Die Reaktion zwischen Mg-Salz- und Alkalisilikatlösungen, durchgeführt mittels konduktometrischer Titration und normalen Fällungsversuchen, führt bei Zimmertemperatur zu Niederschlägen, bei denen lediglich adsorptive Bindung zwischen MgO und SiO_2 angenommen werden kann. Sie sind auch im getrockneten Zustande röntgenamorph. Längeres Altern oder Erhitzen auf 100° führt zu kristallographisch niedrig orientierten Verbindungen, die dem Typus Hektorit-Antigorit angehören. Mit dieser Alterung nimmt die Angreifbarkeit durch NH_4 Cl- bzw. NaOH-Lösungen ab. Es werden weiterhin Angaben über den Alkaligehalt der Niederschläge gemacht und über die Möglichkeit, Niederschläge mit einem bestimmten MgO/SiO_2-Verhältnis zu erhalten. – Ein Teil der Versuchsergebnisse wird durch „Fällungskurven" dargestellt, die das Verhältnis von Mol % $MgCl_2$ im Ansatz und im Niederschlag angeben.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Eisenkolb, F. und *W. Richter* (Inst. f. Werkstoffk. d. T.H. Dresden). **Untersuchungen an Sinterwerkstoffen aus metallischen und nichtmetallischen Bestandteilen.** (Silikattechnik 8, 140–147, 1957.)

Bei Versuchen, Werkstoffe aus Eisenpulver und Quarz, Tonerde oder Steingut herzustellen, ergibt sich, daß nur mit Tonerde bzw. Steingut Verbundwerkstoffe entstehen. Bei Al_2O_3/Fe spielt die Korngröße des Fe eine wesentliche Rolle, indem die Biegefestigkeit mit dem Feinheitsgrad zunimmt. Bei Steingutmehl/Fe sintert das Silikat oberhalb 1100° viel stärker als das Eisen; die günstigste Sintertemperatur liegt bei 1250–1300°. Zusatz von mehr als 40% Steingutmehl führt zur Bildung einer Silikatschmelze um die Eisenteilchen, so daß eine metallische Stromleitung nicht mehr stattfindet. Als Prüfmethoden der Sinterkörper werden die Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit, der elektrischen Leitfähigkeit, der Biegefestigkeit und der Wichte angewandt. *E. Gruner* (Mettlach/Saar)

Knapp, O.-Budapest. **Die Entstehung der Kristalle in Silikatgläsern.** (Silikattechnik 8, 231–232, 1957.)

Rein theoretische Überlegungen des Verf. auf Grund bekannter Arbeiten über die Entstehung von Kristallen in Gläsern gipfeln in der folgenden Modifizierung der *Tammann*schen Theorie: Auch vollkommen durchgeschmolzene Silikatgläser besitzen infolge unvollkommener Schmelzung der kristallinen Rohstoffe einzelne Radikale mit raumgitterartiger Struktur, die die Rolle der „freiwilligen Kristallisationszentren" übernehmen, wenn sie zu einer gewissen Größe vereinigt sind und unterhalb der Liquidustemperatur nach gewissen Zeiten bis auf eine gewisse Größe weiterwachsen. Kristallkeime werden also nicht aus ausgezeichneten Molekeln gebildet. Dagegen übernehmen die SiO_4-Tetraederzellen und die polymerisierten Tetraedergruppen die Rolle der Netzwerkbildner. *E. Gruner* (Mettlach/Saar)

Konopicky, K. und *G. Engel* (Forschungsinstitut der Feuerfest-Industrie, Bonn). **Korngrößenverteilung – Porengrößenverteilung.** (Ber. Deutsche Keram. Ges. **34**, 270–273, 1957.)

Jeder feuerfeste Körper besteht aus einem System von verschiedengroßen Kapillaren oder Spältchen, die nicht über eine größere Länge gleich bleiben, sondern sich erweitern oder verengen. Es ist daher ein Schema von zylinderförmigen Kapillaren verschiedenen Durchmessers nicht zutreffend, und man muß annehmen, daß in feuerfesten Steinen genügend große Porenkanäle mit „trompetenförmiger" Gestalt verteilt sind, die sich im allgemeinen als Grob-, Mittel- und Feinporenanteil ausdrücken. Die Porengrößenverteilung ist also ähnlich wie die Korngrößenverteilung nach dem *Stokes*schen Gesetz nur als „äquivalente Porengröße" zu beschreiben. Mittels der Quecksilbermethode wurde an Silika- und Schamottesteinen gefunden, daß eine Abhängigkeit zwischen der äquivalenten Grobporengröße und dem Grobporenanteil besteht. Die Gasdurchlässigkeit geht mit dem Grobporenanteil parallel, die Kaltdruckfestigkeit gegenläufig.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

15. Metallforschung

Machu, W. und *Soliman El Gendi, B. Sc.* (National Research Centre, Kairo-Giza, Ägypten). **Über den Einfluß von Inhibitoren und Netzmitteln auf die Korrosion des Eisens in verdünnter Schwefelsäure.** (Metalloberfläche **11**, 135, 1957.) ($4^1/_2$ S.)

Untersucht wurde der Einfluß von Netzmitteln auf der Grundlage von Aryl-Alkyl-Derivaten des Dodecylsulfonates in verdünnter Schwefelsäure. Festgestellt wurde, daß diese Verbindungen eine gewisse Hemmungswirkung ausüben können. Mit steigender Temperatur geht diese jedoch stark

zurück und kann sogar zu einer verstärkten Metallauflösung führen, wofür die Beseitigung einer Wasserstoffschicht am Eisen verantwortlich gemacht wird.

Die Wirkung von Inhibitoren kann durch die Netzmittel positiv und negativ beeinflußt werden. Mit steigender Temperatur überwiegt der Netzmitteleinfluß, ebenso mit zunehmender Behandlungsdauer. Die Wirkung sowohl der Inhibitoren als auch Netzmittel auf die Säurekorrosion beruht in der Adsorption an den aktiven Zentren und Verminderung der Diffusionsmöglichkeit in der Adsorptionsschicht.

Die Oberflächenspannung hat auf die Inhibitorwirkung keinen eindeutigen Einfluß. In Schwefelsäure und mit den untersuchten Netzmitteln scheint eher einer Herabsetzung der Oberflächenspannung eine größere Hemmungswirkung zu entsprechen.

Aus dem Temperatureffekt bei Netzmitteln und Inhibitoren wird geschlossen, daß erstere rein physikalisch adsorbiert, letztere durch Chemisorption gebunden werden.

F. Peters (Hagen/W.)

Matting, A. und *K. F. Hahn*-Hannover (Institut für Werkstoffkunde der TH.). **Versuche zur Metallklebtechnik.** (Technik **12**, 297, 1957.) ($5^1/_2$ S.)

Das Leimen von Holz war der Ausgang für die Metallklebtechnik, die sich auf adhäsive und kohäsive Vorgänge aufbaut. Der Art der Oberflächenvorbereitung kommt entscheidende Bedeutung zu, so daß von Grenzflächenreaktionen gesprochen werden muß. Der Klebstoß wird zunächst überwiegend als Überlapptstoß ausgeführt. Die Spannungsverteilung in der Naht wird von der Gestaltung des Stoßes maßgeblich beeinflußt, die auch die Höhe der Schälkräfte bedingt. Aus diesem Grunde werden kombinierte Fügeverfahren mit zusätzlichem Kantenschutz und erhöhter Dauerbeanspruchbarkeit vorgeschlagen. Der Kontakt Klebstoff–Metall ließ sich durch Ultraschalleinwirkung erheblich verbessern. Eine Gammabestrahlung des aushärtenden Klebers ließ noch keine eindeutigen Ergebnisse zu.

F. Peters (Hagen/W.)

18. Netz-, Wasch- und Reinigungsmittel

Leenerts, L. O. und *H. J. Myers* (Application Research Laboratory, Purex Corporation Ltd., South Gate, California). **Qualitative Bestimmung der Schaumstabilität von Haushalts-Geschirrspülmitteln.** (J. Am. Oil Chem. Soc. **34**, 361–363, 1957.)

Die Spülmittellösung wird durch mechanische Bewegung in einer Haushaltswaschmaschine zum Schäumen gebracht. Nach 3 Minuten wird unter Beibehaltung der Bewegung eine künstliche Mischung von Nahrungsmitteln als Modell für Speisereste zugegeben. Vor und nach der Zugabe dieser Mischung in bestimmten Zeitabständen aufgenommene Photographien des Schaumes dienen zur visuellen Beurteilung der Schaumstabilität.

H. Lange (Düsseldorf)

Wagg, R. E. und *C. J. Britt* (British Launderer's Res. Assoc., Hill View Gardens, Hendon, London N.W. 4, England). **Schmutzentfernung von Baumwolle.** (Nature **180**, 48, 1957.)

Die Geschwindigkeit der Entfernung von radioaktiv markierter Stearinsäure von Baumwollfasern beim Waschen mit verschiedenen Detergentien wurde mit dem Zählrohr verfolgt. Dabei konnte man beobachten, daß sich die einzelnen Detergentien gegenüber der Fettsäure ähnlich verhalten wie gegenüber Graphitanschmutzungen auf den Fasern. Außerdem hing die Entfernung der Fettsäure in entscheidendem Maße vom einzelnen Waschmittel ab, obwohl in den Lösungen ein ziemlicher Alkaliüberschuß (Natriummetasilikat) vorlag.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

20. Sonstiges

Sauer, E.-Stuttgart. **Neuere Fortschritte der Forschung über Gelatine und Glutinleime.** (Adhäsion, **1957**, Nr. 5, 197–201.)

Bericht über die Tagung der „British Gelatine and Glue Research Association" (BGGRA) vom 1. bis 5. Juli 1957 an der Universität Cambridge, England. Referate über folgende Vorträge:

1. *F. H. Crick* und *A. Rich* (USA): **Die Struktur des Kollagens**
2. *J. H. Bowes, R. G. Elliot* und *J. A. Moos* (England): **Die Extraktion von löslichem Protein aus Hautsubstanz durch alkalische Lösungen**
3. *A. Courts* und *G. Stainsby* (BGGRA): **Nachweis des Aufbaues des Gelatinemoleküls aus Mehrfachketten**
4. *A. Küntzel, Ü. Cars* und *E. Heidemann* (Darmstadt): **Kollagen-Gelatine-Umwandlungen in saurem Medium**
5. *V. Veis, J. Anesey* und *J. Cohen*: **Säure-Gelatine, deren Struktur und Kollagen-Gelatine-Umwandlung**
6. *A. Courts* (BGGRA): **Die Wasserstoffbindung bei der Kollagen-Gelatine-Umwandlung**
7. *D. Fysh* (BGGRA): **Der Einfluß der Vorbehandlung des Kollagens auf die physikalischen Eigenschaften der daraus hergestellten Gelatine**
8. *J. E. Eastoe* und *A. A. Leach* (BGGRA): **Neuere Ergebnisse über die Verteilung der Aminosäuren in Kollagen und Gelatine**
9. *K. Heyns* und *G. Lengler*: **Die N- und C-Endaaminosäuren der Gelatine**
10. *A. W. Kenchington* und *W. E. Lauder* (BGGRA): **Reaktionen der Gelatine mit einigen bifunktionellen Reagenzien**
11. *A. G. Ward* und *P. R. Saunders* (BGGRA): **Physikalische Eigenschaften der Gelatine und ihrer Abbauprodukte**
12. *A. M. Kragh* (BGGRA): **Stabilisierung von Emulsionen durch Gelatine**
13. *P. Davis* (England): **Guanidinseitenketten im Gelatinemolekül als Ursache der Schutzkolloidwirkung der Gelatine**

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Für die Schriftleitung verantwortlich: Für Originalarbeiten Prof. Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn und für Referate und Berichte Prof. Dr. Joachim Stauff, Frankfurt/M.
Anzeigenverwaltung: Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a. M.-West, Georg-Speyer-Straße 76
Verlag von Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, Holzhofallee 35
Satz und Druck: Ifi-Druck, Werk- und Kunstdruck-GmbH., Mainz

A. E. MARTELL — M. CALVIN

Die Chemie der Metallchelat-verbindungen

Nach der amerikanischen Ausgabe von „Chemistry of the Metal Chelate Compounds" übersetzt von Hermann Specker.
1958. VIII, 576 Seiten mit 140 Abbildungen und 81 Tabellen. Gr. -8°. Ganzleinen DM 47,—.

Die analytische Chemie

bedient sich der Metallchelatverbindungen bei gravimetrischen, photometrischen, volumetrischen und elektrometrischen Bestimmungen, bei Trennungen durch Lösungsmittelextraktion, Verteilungschromatographie und Ionenaustausch, als Maskierungsreagentien und Metallindikatoren.

Die präparative Chemie und die chemische Technik

benutzen Metallchelate zur Steuerung und Katalyse chemischer Synthesen, zur Aufspaltung und Konfigurationsbestimmung optischer Antipoden, zur Verhinderung von Nebenreaktionen und zur Katalysehemmung, zur Wasserenthärtung und Kesselspeisewasseraufbereitung, zur Entfernung von Korrosionsprodukten, zur Herstellung trägerfreier Radioisotope, zur Darstellung reinster Metallverbindungen, zur Pufferung von Metallionenkonzentrationen, zur Klärung verschiedenster Flüssigkeiten, in der Beizenfärberei zur Erzeugung und Änderung von Farbnuancen, als Pigmentfarbstoffe, als Flotationsmittel, als Bestandteil von Emulsionspolymerisationssystemen.

In der Biochemie, chemischen Physiologie, Medizin, Pharmazie und Lebensmittelchemie

sind die Metallchelatverbindungen bzw. Chelatbildner von Bedeutung als Bestandteile von Enzymsystemen, als Modellsubstanzen für den Mechanismus der Sauerstoffübertragung, als Enzymdesaktivatoren, als Medikamente, als Fungicide, Germicide, Algaecide; sie werden zur Ausscheidung von Metallgiften aus tierischen und menschlichen Organismen und zu Untersuchungen über die physiologischen Wirkungen von Metallmangel verwendet.

Prospekt mit ausführlicher Inhaltsübersicht steht zur Verfügung.

VERLAG CHEMIE · GMBH
WEINHEIM / BERGSTRASSE

Soeben beginnen zu erscheinen:

Beiträge zur Ernährungswissenschaft

Herausgegeben von

Prof. Dr. W. Diemair - Frankfurt a. M.
Prof. Dr. J. Kuprianoff - Karlsruhe
Prof. Dr. Dr. K. Lang - Mainz
Prof. Dr. C. H. Mellinghoff - Wuppertal

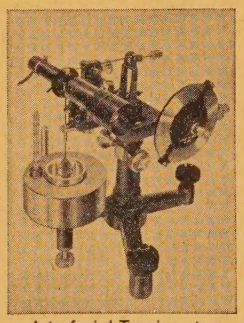
Eine Sammlung von Monographien aus dem Gesamtgebiet der Ernährungswissenschaft und ihrer Anwendungsgebiete

Band 1: K. Lang:

Biochemie der Ernährung.
XVI, 412 Seiten mit 9 Abb. 1957.
Ganzln. DM 54,—

Kostenloser Prospekt auf Anforderung

Verlag Dr. Dietrich Steinkopff
Darmstadt



Interfacial-Tensiometer nach Lecomte du Noüy

KRÜSS

Mikro-Photometer
Monochromatoren
Spektrographen
Spektroskope
Kolorimeter
Tensiometer
Photometer

A. KRÜSS
HAMBURG 39a
Gertigstraße 31

Gesucht werden:

Kolloid-Zeitschrift
Bände 16, 79, 81, 82, 86, 89-95, 99, 100, 109,
135 (evtl. nur Heft 1),
140 (evtl. nur Heft 2-3)

Kolloid-Beihefte
Bände 7, 51-54

Angebote erbeten an:

Verlag Dr. Dietrich Steinkopff
Darmstadt · Holzhofallee 35

FILED IN STACKS

APR 2/1

Mitarbeiter-Bedingungen:

Manuskript von **Originalbeiträgen** und **wissenschaftlichen Kurzberichten** sind zu senden an:
Prof. Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn, Calvinstr. 14.
Berichte, Sammelreferate und **Referate** an:
Prof. Dr. J. Stauff, Bad Soden (Taunus), Waldstr. 25a.
Patentberichte an:
Prof. Dr. Dr. J. Reitstötter, München 15, Pettenkoferstr. 21.
Rezensionsexemplare und **sonstige redaktionelle und geschäftliche Mitteilungen** an:
Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, Holzhofallee 35.

Der Eingang der Manuskripte wird umgehend bestätigt. Ihr Inhalt muß — außer im Fall der Berichte — unveröffentlicht sein. Die Verantwortung für den Inhalt tragen die Autoren selbst.
Eine Honorierung findet nicht statt, außer bei angeforderten Sammelreferaten und Tagungsberichten.
75 Sonderdrucke erhalten die Autoren frei, weitere Exemplare auf ausdrücklichen Wunsch gegen Berechnung.
Die Manuskripte müssen leserlich und einseitig mit Schreibmaschine abgefaßt sein. In Fällen, bei denen zur Vermeidung langer Korrekturfristen (Übersee) die Korrektur von der Redaktion erledigt werden soll, ist zweckmäßigerweise das Manuskript im Doppel einzusenden. Eine kurze Zusammenfassung ist anzufügen. Abbildungen sind mit Legenden zu versehen und als klischierfähige Zeichnungen einzureichen, in denen die Beschriftung mit weichem Bleistift eingetragen ist. Formeln bitte deutlich schreiben, insbesondere griechische Buchstaben und Indices. Die Zahl der Abbildungen und Tabellen ist auf das unbedingt Notwendige zu beschränken.
Nicht diesen Bedingungen entsprechende Manuskripte werden zurückgesandt.
Für Literaturangaben gelten die üblichen Regeln. Literaturverzeichnis ist am Schluß zusammenzufassen.
Wissenschaftliche Kurzberichte (Umfang bis zu 2 Schreibmaschinenseiten) erscheinen im allgemeinen innerhalb eines Monats.
Der Verlag behält sich das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung der in dieser Zeitschrift erscheinenden Originalarbeiten während der gesetzlichen Frist vor. Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages nicht gestattet, Photokopien, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme u. ä. von der Zeitschrift, von einzelnen Beiträgen, oder von Teilen daraus anzufertigen. Die Kosten für nachträgliche Autorenkorrekturen erreichen häufig ein für den Verlag untragbares Maß. Autorenkorrekturen-Kosten können daher nur bis zu einem Betrag von 10% der gesamten Satzkosten vom Verlag getragen werden. Darüber hinaus entstehende Autorenkorrekturen werden dem Autor in Rechnung gestellt.

Geschäftliche Bedingungen:

Die Kolloid-Zeitschrift erscheint monatlich in 1 Heft zu 96 Druckseiten, 2 Hefte bilden einen Band. Preis des Bandes DM 24,—. Jährlich erscheinen 6 Bände. Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die Kolloid-Zeitschrift zum Vorzugspreis mit 20% Ermäßigung. Die Zeitschrift wird automatisch zur Fortsetzung weiter geliefert, sofern nicht vier Wochen vor Schluß des Berechnungszeitraumes eine Abbestellung vorliegt. Die Zeitschrift ist durch alle Buchhandlungen des In- und Auslandes sowie durch den Verlag zu beziehen. — Alle geschäftlichen Mitteilungen werden an den **Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, Holzhofallee 35,** Telefon 2966, erbeten. Schriftverkehr betr. Anzeigen ist direkt mit der **Anzeigenverwaltung Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a. M.-West,** Georg-Speyer-Straße 76, Fernruf 77 50 36 (Postscheckkonto Frankfurt a. M. 19383) zu führen.

Zahlungen für den Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, können auf nachstehende Konten geleistet werden:
Postscheckkonto Frankfurt/M. Nr. 95697, Deutsche Bank Darmstadt Nr. 46626

Abkürzung des Titels dieser Zeitschrift für Literaturnachweise: Kolloid-Z.

Printed in Germany